

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN
SILBERSALZ-HYDRAZIN- UND
METALLSALZ-ÄTHYLENDIAMIN-VERBINDUNGEN

von

Theodor Kahlert
aus Lodz

1960



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN
SILBERSALZ-HYDRAZIN- UND
METALLSALZ-ÄTHYLENDIAMIN-VERBINDUNGEN

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Theodor Kahlert
aus Lodz

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaft-
lichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 1968

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Haupt

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen
2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

Das vorliegende Thema wurde in der Zeit von Februar 1966 bis Januar 1968 am Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg bearbeitet.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Klaus Brodersen,
danke ich für die Anregung zur Bearbeitung dieses
Themas, für seine wertvollen Ratschläge und für seine
stete Hilfsbereitschaft.

Herrn Professor Dr. H. Behrens danke ich
dafür, daß an seinem Institut die IR-Spektren auf-
genommen wurden.

Inhaltsübersicht

	Seite
1. Einleitung	7
2. Verfahren für die Darstellung von Metallsalz- Hydrazin- bzw. Metallsalz-Äthylendiamin- Verbindungen	10
3. Konstitutionsaufklärung mit Hilfe von IR-Spektren	13
4. Untersuchungen an Silbersalz-Verbindungen	22
4.1 Ergebnisse der infrarotspektroskopischen Untersuchungen an Silber(I)-Hydrazin- Verbindungen	22
4.2 Diskussion der IR-Spektren von Komplex- verbindungen des Äthylendiamins mit Silber(I)cyanid und -rhodanid	31
4.3 Debyeogramme der Silbersalz-Verbindungen	36
5. IR-Untersuchungen an Cadmiumsalz-Äthylendiamin- Verbindungen	41
6. Untersuchungen an Goldsalz-Äthylendiamin- Verbindungen	49
6.1 Diskussion des IR-Spektrums des $\text{AuCl}_3(\text{en})$	49

6.2 Die Verbindung AuCl(en) und deren IR-Spektrum	53
6.3 Differential-Thermoanalyse des AuCl(en)	55
7. IR-Untersuchungen an Thallium(III)salz- Äthylendiamin-Verbindungen	57
8. Vergleich der Strukturen von Äthylendiamin- Verbindungen der isoelektronischen Metall- ionen Au(I) , Hg(II) , Tl(III)	68
9. Experimenteller Teil	71
9.1 Darstellung der Silbersalz-Hydrazin- Verbindungen	71
9.2 Darstellung des $(\text{AgSCN})_2(\text{en})$ und des $(\text{AgCN})_2(\text{en})$	74
9.3 Darstellung der Cadmiumsalz-Äthylen- diamin-Verbindungen	77
9.4 Darstellung der Verbindungen AuCl(en) und $\text{AuCl}_3(\text{en})$	79
9.5 Versuche zur Darstellung weiterer Gold(I)-Äthylendiamin-Addukte	81

	Seite
9.6 Darstellung der Thallium(III)salz- Äthylendiamin-Verbindungen	84
9.7 Aufnahme der IR-Spektren	86
9.8 Debye-Scherrer-Aufnahmen	87
9.9 Durchführung der Differential- Thermoanalyse	88
10. Zusammenfassung	89
11. Literaturverzeichnis	92

1. Einleitung

Für die NH_2 -Gruppen einer Hydrazinmolekel im Gaszustand bestehen wegen der freien Drehbarkeit um die N-N-Bindung neben unzähligen unsymmetrischen Möglichkeiten vier besonders ausgezeichnete Anordnungen, die als trans-, halbcis-, gauche- und cis-Form bekannt sind. Die Abbildung 1 zeigt diese letztgenannten Symmetriemöglichkeiten.

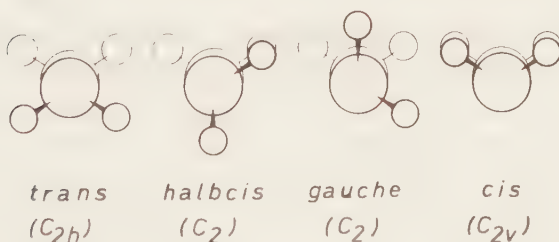


Abb. 1 Mögliche Konstellationen der Hydrazinmolekel. (Die beiden Stickstoffatome stehen in der Darstellung fast hintereinander; die Blickrichtung liegt bei den Modellen in der Achse der N-N-Bindung.)

Das Hydrazin bildet ebenso wie andere Amine Komplexverbindungen mit Metallsalzen, die je nach Art des

Metalls ein, zwei oder drei Mol des Hydrazins gebunden enthalten. Besonders stabile Bindungen mit Stickstoff-Atomen bilden Quecksilber-Atome ^{1), 2)}; daher entstehen auch Verbindungen zwischen Quecksilber(II)salzen und Hydrazin besonders leicht. Bekannt sind folgende Typen dieser Verbindungen:



Für diese Verbindungsklassen konnte K. BRODERSEN aufgrund infrarotspektroskopischer Untersuchungen zeigen, daß das Vorliegen der reinen trans-Form (Punktgruppe C_{2h}) mit Sicherheit auszuschließen ist ³⁾.

Die Frage einer trans- oder cis-Anordnung stellt sich sinngemäß auch bei der Äthylendiaminmolekel, in der die NH_2 -Gruppen lediglich durch den $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Anteil voneinander getrennt sind.

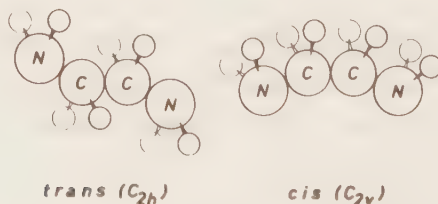


Abb. 2 trans- und cis-Anordnungsmöglichkeit für eine Äthylendiaminmolekel.

Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Komplexverbindungen des Äthylendiamins mit Metallsalzen ⁴⁾ hatten gezeigt, daß die Äthylendiaminmolekel nur relativ selten in der hochsymmetrischen trans-Form (Punktgruppe C_{2h}) gebunden ist. Das Vorliegen der trans-Form des Äthylendiamins wurde bisher bei den Verbindungen $HgCl_2(en)^{5)}$, $ZnCl_2(en)^{6)}$, $CdCl_2(en)^{6)}$, $[Ag(en)]_2PtCl_4^{7)}$ und $(C_2H_4)Cl_2Pt(en)PtCl_2(C_2H_4)^{8)}$ (en = Äthylendiamin) gesichert. Beim $HgCl_2(en)$ sprechen auch die röntgenographischen Untersuchungen von K. BRODERSEN für die trans-Anordnung des Äthylendiamins.

Aufgabe dieser Arbeit war es, Aussagen zu treffen über die Anordnung der NH_2 -Gruppen in Hydrazin-Verbindungen des dem Hg^{2+} isosteren Ag^+ -Ions. Weiterhin sollten andere Silbersalz-, weitere Cadmiumsalz- und vor allem Goldsalz- und Thalliumsalz-Äthylendiamin-Verbindungen dargestellt werden. Mit Hilfe spektroskopischer und röntgenographischer Untersuchungen an diesen Komplexverbindungen sollte die Konstellation des jeweils gebundenen Amins ermittelt werden.

2. Verfahren für die Darstellung von Metallsalz- =====

Hydrazin- bzw. Metallsalz-Äthylendiamin-Verbindungen.
=====

In der Literatur sind im wesentlichen drei Gruppen von Darstellungsmöglichkeiten für Metallsalz-Hydrazin-Komplexe beschrieben:

- 1a) Umsetzungen der Metallsalze ⁹⁾, ihrer wässrigen ¹⁰⁾ oder nichtwässrigen ¹¹⁾ Lösungen mit absolutem oder wasserfreiem alkoholischen Hydrazin oder Hydrazinhydrat.
- 1b) Behandlung der Metallsalze mit den entsprechenden Hydrazinsalzen ¹²⁾. Eventuell muß, falls die Methode nicht direkt zum Ziele führt, die nach



entstehende Säure mit Ammoniak oder Natronlauge neutralisiert werden.

- 1c) Umsetzung der Amminkomplexe der Metallsalze mit Hydrazinhydrat ¹¹⁾.

Die Verfahren zur Darstellung von Metallsalz-Äthylendiamin-Verbindungen lassen sich ebenfalls in drei wichtige Gruppen einteilen:

- 2a) Behandlung von Metallsalzen ⁹⁾, ihrer wässe-

rigen ¹³⁾ oder nichtwässrigen ⁷⁾ Lösungen mit Äthylendiamin oder Äthylendiaminhydrat. Im wässrigen System verläuft die Reaktion in einigen Fällen über das Metallhydroxid.

2b) Umsetzungen von Metallsalzen mit Äthylendiaminsalzen, wobei Doppelsalze entstehen⁹⁾.

2c) In den Metallsalz-Äthylendiamin-Komplexen läßt sich gelegentlich ein Anionenaustausch durchführen ¹³⁾ gemäß der Gleichung



Zur Darstellung der Silbersalz-Hydrazin-Verbindungen mußte entsprechend Methode 1a unter strengem Wasserausschluß gearbeitet werden, da bei Gegenwart von Wasser das Silber(I) durch das Hydrazin teilweise zu elementarem Silber reduziert wird und sich außerdem in dem alkalischen Milieu Silberoxid bildet. Da als Lösungsmittel für die Silbersalze Pyridin verwandt wurde, kann postuliert werden, daß die Silber(I)-Hydrazin-Verbindungen nach dem Weg 1c hergestellt wurden; es wird dabei angenommen, daß der Ligand Pyridin aus dem löslichen Silbersalz-Pyridin-Komplex durch den Liganden Hydrazin verdrängt wird und die schwerlösliche Silbersalz-Hydrazin-Verbindung ausfällt. Das Verfahren 1b, nach dem nicht wasserfrei gearbeitet wird, erweist sich als ungeeignet. Zwar wäre es denkbar, die entstehende Säure

unter Wasserausschluß mit einer starken organischen Base zu neutralisieren, jedoch neigen gerade die organischen Basen zur Komplexbildung mit Metallsalzen. Außerdem sind die Hydrochloride organischer Basen teilweise schwer löslich und könnten so die entstehende Silbersalz-Hydrazin-Verbindung verunreinigen.

Die Metallsalz-Äthylendiamin-Verbindungen wurden je nach Art des Metallions nach verschiedenen Methoden dargestellt:

Die Cadmium(II)- und die Thallium(III)-Äthylendiamin-Verbindungen bilden sich im wässrigen System (Verfahren 2a); die Thalliumbromid- und die Thalliumjodid-Äthylendiamin-Komplexe lassen sich nach Methode 2c herstellen. Zur Darstellung der Silbersalz- und der Goldsalz-Äthylendiamin-Komplexe mußte wasserfrei gearbeitet werden (Methode 2a). Da Doppelsalze nicht hergestellt werden sollten, kam Methode 2b nicht zur Anwendung.

3. Konstitutionsaufklärung mit Hilfe von =====

IR-Spektren =====

Das IR-Spektrum eines Molekels läßt sich zur Ermittlung der Konstellation der Verbindung verwenden, da nur die Schwingungen der Molekel, die zu einer Dipolmomentänderung führen, zum Auftreten von Banden im IR-Spektrum Anlaß geben. Aus der Zahl der Banden kann daher im allgemeinen die Struktur des Moleküls abgeleitet werden.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, mit Hilfe der IR-Spektren von Silber(I)-Hydrazin-Verbindungen und Metallsalz-Äthylendiamin-Verbindungen eine Entscheidung über die Anordnung der NH_2 -Gruppen zu erhalten. Für das freie Hydrazin war diese Frage schon Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen ¹⁴⁾. Im freien Hydrazin liegt eine unsymmetrische Form vor. Bei den Verbindungen $[\text{Hg}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Hg}(\text{N}_2\text{H}_4)]\text{Cl}_2$ und $[\text{Hg}(\text{N}_2\text{H}_4)]\text{Br}_2$ kann, wie schon erwähnt, das Vorliegen der reinen trans-Form mit Sicherheit ausgeschlossen werden ³⁾. Bei Kobalt-, Nickel- und Cadmiumhalogenid-Hydrazin-Verbindungen liegen weder reine cis- noch reine trans-Verbindungen vor ¹⁵⁾.

Bei den Silber(I)-Hydrazin-Verbindungen bzw. den Metallsalz-Äthylendiamin-Verbindungen wird die Zuordnung der beobachteten Banden zu den Schwingungen der Atome

gegenüber dem freien Hydrazin bzw. freien Äthylendiamin nicht zusätzlich kompliziert, da aufgrund der großen Masse des Metalls im Vergleich zur NH_2 -Gruppe keine merklichen Schwingungen zwischen dem Metallatom und der Aminogruppe erwartet werden können. Außerdem handelt es sich hier um Ionen-Dipolbindungen, die keine oder nur sehr schwache IR-Banden zeigen. Es ist also in erster Näherung statthaft, von einer quasi isolierten Hydrazin- bzw. Äthylendiaminmolekel zu sprechen.

Nach der Formel $(3N - 6)$ sind für eine Hydrazinmolekel mit sechs Atomen (N) insgesamt zwölf Schwingungsmöglichkeiten zu erwarten ¹⁶⁾. Die möglichen Schwingungsformen sind in der Tabelle 1 dargestellt. Bei bestimmter Symmetrie der Molekel sind einige Schwingungen infrarot-inaktiv, für die im IR-Spektrum keine Banden auftreten. Die Auswahlregeln haben normalerweise nur für gasförmige Molekeln ihre Gültigkeit, sind jedoch auf in Kristallgittern gebundene Molekeln anwendbar, wenn in der Umgebung der Molekel innerhalb des Gitters die gleichen Symmetriebedingungen anzutreffen sind wie bei der gebundenen Molekel selber. Tabelle 2 gibt u.a. Auskunft über die Zahl der zu erwartenden Banden bei den einzelnen Konformationen der NH_2 -Gruppen jeder Hydrazinmolekel. Die trans-Form hat in der von SCHÖNFLIESS stammenden Ordnung und Bezeichnungsweise die Punktgruppe C_{2h} , d.h.

die Symmetrie C_{2h} . Die vier Schwingungen, die in der Schwingungsklasse A_g und die zwei Schwingungen, die in der Schwingungsklasse B_g liegen, sind infrarot-inaktiv. Bei Vorliegen der trans-Form könnten im IR-Spektrum also nur die sechs Banden vorhanden sein, welche den drei Schwingungen der Schwingungsklasse A_u und den drei Schwingungen der Schwingungsklasse B_u entsprechen (siehe Tabelle 2a).

Tabelle 1 Schwingungsformen der Hydrazinmolekel

Schwingungsart	Schwingungs- klasse	Schwingungsformen	Bezeich- nung
N-H Valenzschwing.:			
im Gegentakt	A_u		$\nu'_{as} \text{NH}_2$
asymmetrische im Gleichtakt	B_g		$\nu_{as} \text{NH}_2$
im Gegentakt	B_u		$\nu_s \text{NH}_2$
symmetrische im Gleichtakt	A_g		$\nu_s \text{NH}_2$
Deformationsschwing.:			
im Gegentakt	B_u		$\delta' \text{NH}_2$
im Gleichtakt	A_g		δNH_2
γ -Rotation (twisting):			
im Gegentakt	B_g		$\gamma' \text{NH}_2$
im Gleichtakt	A_u		γNH_2
Kippschwing.(wagg.):			
im Gegentakt	A_g		$\omega' \text{NH}_2$
N-N Valenzschwing.:	A_g		νNN
Kippschwing.(wagg.):			
im Gleichtakt	B_u		ωNH_2

○ = Stickstoffatom; • = Wasserstoffatom

Tabelle 2 Anzahl und Eigenschaften der Eigenschwingungen der Hydrazinmolekel.

Schwingungs- klasse	Schwingung ist zum Symmetrieelement symmetr. od. asymm.	Schwingung aktiv oder inaktiv	Zahl der Banden
------------------------	---	-------------------------------------	-----------------------

Tab. 2a: trans-Form mit der Symmetrie C_{2h}

	C_2	σ_x	i		
A_g	s	s	s	$1a$	4
A_u	s	as	as	a	3
B_g	as	as	s	$1a$	2
B_u	as	s	as	a	3

Tab. 2b: halbcis- und gauche-Form mit der Symmetrie C_2

	C_2		
A	s	a	7
B	as	a	5

Tab. 2c: cis-Form mit der Symmetrie C_{2v}

	C_2	σ_x	σ_y		
A_1	s	s	s	a	4
A_2	s	as	as	$1a$	3
B_1	as	as	s	a	2
B_2	as	s	as	a	3

Die halbcis- und die gauche-Form besitzen die Symmetrie C_2 . Wie aus Tabelle 2b zu entnehmen ist, sind alle zwölf Schwingungen infrarotaktiv. Eine Unterscheidung zwischen den beiden Formen ist mit Hilfe der Infrarotspektroskopie nicht möglich.

Die cis-Form mit der Symmetrie C_{2v} läßt entsprechend neun infrarotaktive Schwingungen erwarten, da hier die drei Schwingungen der Schwingungsklasse A_u infrarotaktiv werden (siehe Tabelle 2c).

In gleicher Weise läßt sich für die Äthylendiamin-Verbindungen die zu erwartende Bandenzahl theoretisch vorherbestimmen. Für die Äthylendiaminmolekel mit 12 Atomen sind nach der Formel $(3N - 6)$ in allen Schwingungsklassen zusammen 30 Schwingungsmöglichkeiten denkbar.

Die cis-Form mit einer Drehachse C_2 und zwei Symmetrieebenen σ hat die Punktgruppe C_{2v} . Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, ist die Schwingungsklasse A_2 mit ihren 7 Schwingungen inaktiv; somit sind bei der cis-Anordnung der Äthylendiaminmolekel nur 23 Banden zu erwarten.

Beim Vorliegen der trans-Anordnung, welche mit einer Drehachse C_2 , einer Symmetrieebene σ und einem Symmetriezentrum i die Punktgruppe C_{2h} hat, sind entsprechend Tabelle 3 nur die Schwingungsklassen A_u und B_u aktiv und somit nur 15 Banden zu erwarten.

Tabelle 3 Anzahl und Eigenschaften der Eigenschwingungen einer Äthyldiaminmolekel.

(Zur verwendeten Nomenklatur siehe Brügel 17))

trans-Anordnung (Punktgruppe C_{2h}):

$$n = 2 \quad n_o = 0 \quad n_2 = 0 \quad n_L = 2$$

Typ	Auswahl	Abzählung (Anzahl der Schwingungen)
A_g	ia	$3n + 2n_L + n_2 - 1 = 6 + 4 - 1 = 9$
A_u	a	$3n + n_L + n_2 + n_c - 1 = 6 + 2 - 1 = 7$
B_g	ia	$3n + n_L + 2n_2 - 2 = 6 + 2 - 2 = 6$
B_u	a	$3n + 2n_L + 2n_2 + 2n_c - 2 = 6 + 4 - 2 = 8$

30

- 15

aktive Schwingungen: 15
==

cis-Anordnung (Punktgruppe C_{2v}):

$$n = 2 \quad n_{xz} = 2 \quad n_{yz} = 0 \quad n_c = 0$$

Typ	Auswahl	Abzählung (Anzahl der Schwingungen)
A_1	a	$3n + 2n_{xz} + 2n_{yz} + n_o - 1 = 6 + 4 - 1 = 9$
A_2	ia	$3n + n_{xz} + n_{yz} - 1 = 6 + 2 - 1 = 7$
B_1	a	$3n + 2n_{xz} + n_{yz} + n_o - 2 = 6 + 4 - 2 = 8$
B_2	a	$3n + n_{xz} + 2n_{yz} + n_c - 2 = 6 + 2 - 2 = 6$

30

- 7

aktive Schwingungen: 23
==

Die Entscheidung über die Konstellation des gebundenen Hydrazins bzw. Athylendiamins ist aber nur bei vollständiger Zuordnung der Banden im IR-Spektrum zu Schwingungen der Molekel möglich. Einwandfreie Zuordnungen der beobachteten Frequenzen lassen sich nur durch eine Berechnung der IR-Bandenlage erhalten.

Jede Schwingung innerhalb eines Modells kann vereinfacht auf die Frequenz eines Zweimassenmodells zurückgeführt werden, wenn keine Kopplungen auftreten. Für Zweimassensysteme läßt sich die Frequenz ω nach der Formel

$$n^2 = \frac{f}{\mu}$$

bestimmen ¹⁸⁾, wobei $n^2 = 5,889 \cdot 10^{-2} \cdot \omega^2$ ist und

μ = reduzierte Masse und

f = Valenzkraftkonstante

bedeuten. In bestimmten Fällen ist die Berechnung der Valenzkraftkonstanten nach der Formel von SIEBERT ¹⁹⁾

$$f_{AB} = \frac{Z_A \cdot Z_B}{n_A^3 \cdot n_B^3} \cdot 7,20$$

möglich, worin

Z = Ordnungszahl und

n = Hauptquantenzahl der

Valenzelektronen

bedeuten.

Bei Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen ist diese Beziehung zwischen der Kraftkonstanten und der IR-Frequenz von K. BRODERSEN und H.J. BECHER ²⁰⁾ angewandt worden. Hierbei konnte die Rechnung insofern vereinfacht werden, als die Quecksilberatome wegen ihrer großen Masse gegenüber Stickstoff und Wasserstoff als nicht mitschwingend betrachtet wurden.

Bei Mehrmassensystemen werden die Formeln zur Berechnung der Frequenzen zunehmend komplizierter; schon bei gewinkelten Dreimassensystemen gehen die Valenzwinkel mit in die Rechnung ein ¹⁸⁾.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden derartige Überschlagsrechnungen zur Zuordnung der Banden herangezogen.

4. Untersuchungen an Silbersalz-Verbindungen

4.1 Ergebnisse der infrarotspektroskopischen

Untersuchungen an Silber(I)-Hydrazin-Verbindungen

Nach bekannter Vorschrift ^{21), 22)} wurden die Substanzen $\text{Ag}(\text{SCN})(\text{N}_2\text{H}_4)$, $\text{Ag}(\text{CN})(\text{N}_2\text{H}_4)$, $\text{AgBr}(\text{N}_2\text{H}_4)$, $(\text{AgCl})_3(\text{N}_2\text{H}_4)$ und $(\text{AgBr})_3(\text{N}_2\text{H}_4)$ hergestellt und deren Infrarotspektren angefertigt.

Die IR-Spektren sind in den Abbildungen 3 bis 7 dargestellt. Eine Zusammenstellung und einen Zuordnungsvorschlag der in den IR-Spektren beobachteten Banden bringen die Tabellen 4 und 5. Durch folgende Abkürzungen sind die Intensitäten der Banden gekennzeichnet:

sst = sehr stark

st = stark

m = mittel

s = schwach

ss = sehr schwach

sch = Schulter

Im Bereich von $3000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ sind jeweils drei Banden vorhanden, die als NH_2 -Valenzschwingungen (NH_2 -stretching vibrations) zu deuten sind. Es herrscht hier Übereinstimmung mit den NH-Valenzschwingungen primärer und sekundärer Amide ^{23), 24), 25), 26), 27), 28), 29)}

und primärer und sekundärer Amine 30), 31), 32), 33), 34), 35), 36), welche bei 3180 cm^{-1} bis etwa 3500 cm^{-1} Banden zeigen.



Abb. 3 IR-Spektrum des $\text{Ag}(\text{SCN})(\text{N}_2\text{H}_4)$.

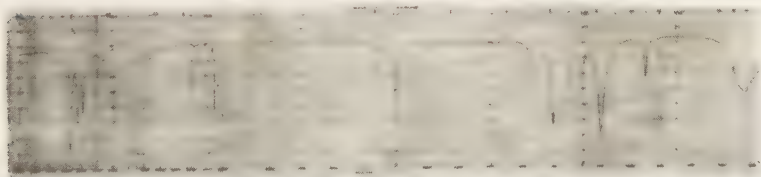


Abb. 4 IR-Spektrum des $\text{Ag}(\text{CN})(\text{N}_2\text{H}_4)$.

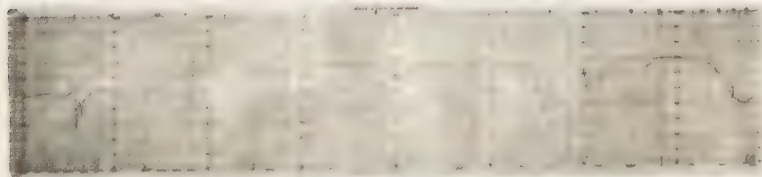


Abb. 5 IR-Spektrum des $\text{AgBr}(\text{N}_2\text{H}_4)$.

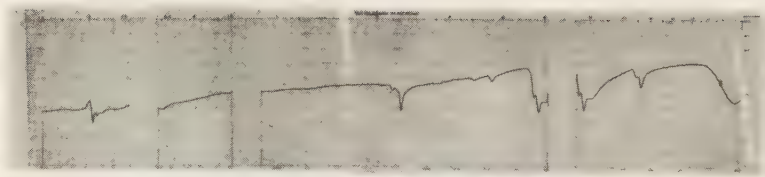


Abb. 6 IR-Spektrum des $(\text{AgCl})_3(\text{N}_2\text{H}_4)$.



Abb. 7a IR-Spektrum des $(\text{AgBr})_3(\text{N}_2\text{H}_4)$.



Abb. 7b IR-Spektrum des $(\text{AgBr})_3(\text{N}_2\text{H}_4)$
im langwelligen Bereich.

Tabelle 4 Zuordnungsvorschlag der beobachteten IR-Frequenzen der Verbindungen $\text{Ag}(\text{SCN})(\text{N}_2\text{H}_4)$, $\text{Ag}(\text{CN})(\text{N}_2\text{H}_4)$ und $\text{AgBr}(\text{N}_2\text{H}_4)$.

Wellenzahl in cm^{-1}			Schwingungsform
$\text{Ag}(\text{SCN})(\text{N}_2\text{H}_4)$	$\text{Ag}(\text{CN})(\text{N}_2\text{H}_4)$	$\text{AgBr}(\text{N}_2\text{H}_4)$	
3330 st 3290 st 3100 st	3350 sst 3260 st 3190 st	3300 st 3230 m 3160 ss	NH_2 -Valenzschw.
2094 sst	2140 ss	--	$\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschw.
1615 st	1605 sst	1585 st	NH_2 -Deformschw.
1377 s 1313 s 1154 m	1284 m 1160 m	1285 s 1145 s	NH_2 -Kippschw.
1097 st 923 st	1100 sst 955 st	1123 sst 950 m	NH_2 -Rotat.Schw.
892 ss	670 ss	670 m	N-N-Valenzschw.
711 m	--	--	S-C-Valenzschw.
648 st	630 m	650 s	NH_2 -Schauk.Schw.

Tabelle 5 Zuordnungsvorschlag der beobachteten IR-Frequenzen beim $(\text{AgCl})_3(\text{N}_2\text{H}_4)$ und beim $(\text{AgBr})_3(\text{N}_2\text{H}_4)$.

Wellenzahl in cm^{-1}		Schwingungsform
$(\text{AgCl})_3(\text{N}_2\text{H}_4)$	$(\text{AgBr})_3(\text{N}_2\text{H}_4)$	
3310 m	3295 m	NH_2 -Valenzschw.
3250 s	3230 m	
3170 ss	3160 ss	
1600 s	1585 st	NH_2 -Deform.Schw.
1587 m		
1286 s	1283 s	NH_2 -Kippschw.
1146 s	1143 s	
1130 st	1128 st	NH_2 -Rotationsschw.
40 m	348 m	
668 s	669 ss	N-N-Valenzschw.
615 ?	595 m	NH_2 -Schaukelschw.
	498 m	
	430 s	Ag-N-Valenzschw.

Ein Vergleich der Lagen der NH_2 -Valenzbanden der hier untersuchten Silber(I)-Hydrazin-Verbindungen mit der Lage der NH_2 -Valenzbanden des freien Hydrazins nach Angaben von P.A. GIGUÈRE und I.D. LIU ¹⁴⁾ (s. Tabelle 6) zeigt, daß die Frequenzen der Silberverbindungen bathochrom verschoben sind. Werden jedoch die Angaben von Yu.I. KOTOV ^{37), 38)} zugrunde gelegt, so erhält man gleiche Frequenzen für die Silberverbindungen und für das freie Hydrazin oder die Frequenzen der Silberverbindungen sind geringfügig hypsochrom verschoben. Im Gegensatz zu den Quecksilber-Hydrazin-Anlagerungsverbindungen, deren NH -Valenzfrequenzen bei kleineren Wellenzahlen liegen, scheinen daher bei den Silberverbindungen kaum Wasserstoffbrückenbindungen vom Stickstoff zum Halogen zu bestehen.

Bei den Komplexen $\text{Ag}(\text{SCN})(\text{N}_2\text{H}_4)$ und $\text{Ag}(\text{CN})(\text{N}_2\text{H}_4)$ treten im Bereich von 2094 cm^{-1} bis 2110 cm^{-1} die Absorptionsbanden für die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingungen auf ^{39), 40), 41)}.

Die Banden zwischen 1587 cm^{-1} und 1615 cm^{-1} können zwanglos den NH_2 -Deformationsschwingungen (NH_2 -bending vibrations) zugeordnet werden. Vergleichsweise liegen die NH -Deformationsschwingungen primärer und sekundärer Amine zwischen 1550 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} ^{42), 43), 44), 45), 46), 47), 48)}.

Tabelle 6 IR-Frequenzen des freien Hydrazins.

Wellenzahl in cm^{-1}		Schwingungsform
nach GIGUÈRE 13)	nach KOTOV 32)	
3350	3310	NH_2 -Valenzschwingungen
3325	3270	
3314	3189	
3280	2940	
1628	1607	NH_2 -Deformationsschwing.
1587	1323	
1275	1130	NH_2 -Rotationsschwing.
1098	1045	
966/933		NH_2 -Kippschwingungen
780		
873	872	N-N-Valenzschwingungen

Die Zuordnung aller tiefer liegenden Banden ist mit einer gewissen Unsicherheit belastet. Es stellt sich die Frage, ob die NH_2 -Kipp- (NH_2 -wagging vibrations) oder ob die NH_2 -Rotationsschwingungen (NH_2 -twisting vibrations) bei höheren Frequenzen liegen. Einerseits wurde von verschiedenen Autoren festgestellt, daß die NH_2 -Rotationsschwingungen im allgemeinen schwächer im IR-Spektrum auftreten und bei höheren Frequenzen liegen als die NH_2 -Kippschwingungen (49), 50), 51). Andererseits kann durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs, welches die Bindung zum Silberatom ausbildet, eine Verschiebung der NH_2 -Kippschwingungen zu höheren Frequenzen erwartet werden (32). Aus diesem Grunde können in Analogie zu L. SACCONI (52), welcher die Infrarot-Spektren der Verbindungen von Hydrazin mit den Chloriden der Metalle Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und Cadmium untersuchte und zu A. EARNCHAW (53), welcher $\text{Cr}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$, $\text{Cr}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Br}_2$ und $\text{Cr}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{J}_2$ spektroskopierte, die zwischen 1140 cm^{-1} und 1377 cm^{-1} beobachteten Absorptionsbanden als Kippschwingungen gedeutet werden.

Das Auftreten der beiden Banden bei 1377 cm^{-1} und 1313 cm^{-1} beim $\text{Ag}(\text{SCN})(\text{N}_2\text{H}_4)$ muß als eine Aufspaltung der NH_2 -Kippschwingungen durch Kristallfeld-Effekte gedeutet werden.

Entsprechend den obigen Ausführungen werden die zwischen 923 cm^{-1} und 1097 cm^{-1} auftretenden Banden als

NH_2 -Rotationsschwingungen (NH_2 -twisting vibrations) erklärt. Den N-N-Valenzschwingungen werden die Banden um 670 cm^{-1} zugeordnet. Lediglich bei der Silberrhodanid-Hydrazin-Verbindung ist die $\nu\text{-N-N-}$ -Frequenz nach 892 cm^{-1} verschoben, während bei 711 cm^{-1} die S-C-Bande erscheint. Die Peaks von 595 cm^{-1} bis 648 cm^{-1} entsprechen den asymmetrischen NH_2 -Schaukelschwingungen (rocking vibrations).

Bei den Silbersalz-Hydrazin-Komplexen trat mit 12 Frequenzen die höchste Zahl der zu erwartenden Banden auf. Das Vorliegen der reinen trans- bzw. der reinen cis-Anordnung der Hydrazinmolekel muß folglich ausgeschlossen werden. Es wird vielmehr angenommen, daß die an Silbersalz gebundene Hydrazinmolekel eine unsymmetrische Gestalt besitzt.

Es besteht also eine Analogie zum Quecksilber(II)-Hydrazin-Chlorid, in dem das Hydrazin nicht in reiner trans-Form vorliegt ³⁾. Außerdem wird somit eine allgemeine Aussage H. ULLICHS ⁵⁴⁾, hier für den speziellen Fall der Silbersalz-Hydrazin-Verbindungen, bestätigt, der aufgrund von Dipolmessungen zeigte, daß die trans-Stellung der an Stickstoff gebundenen Atome und Atomgruppen (H , CH_3 , C_6H_5 ,) nicht in Frage kommt, sondern daß entweder freie Drehbarkeit um die N-N-Achse oder Fixierung in einer anderen als der trans-Lage gegeben ist.

4.2 Diskussion der IR-Spektren von Komplexver- bindungen des Äthylendiamins mit Silber(I)- cyanid und -rhodanid

Da sowohl beim AgSCN ⁵⁵⁾ als auch beim AgCN ⁵⁶⁾ röntgenographische Kettenstrukturen gefunden wurden, lag es nahe anzunehmen, daß die Komplexverbindungen des Äthylendiamins mit diesen Silbersalzen ebenfalls Kettenstrukturen aufweisen. Für diesen Fall sollte die trans-Form des Äthylendiamins aus ähnlichen Gründen wie bei der Kettenstruktur des $\text{HgCl}_2(\text{en})$ ³⁾ bevorzugt sein. Daher wurden die Infrarotspektren der Verbindungen $(\text{AgCN})_2(\text{en})$ und $(\text{AgSCN})_2(\text{en})$, die bisher noch nicht beschrieben worden waren, im Bereich von 200 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} untersucht ⁵⁷⁾. Die Abbildungen 8 und 9 zeigen die IR-Spektren der untersuchten Silbersalz-Äthylendiamin-Verbindungen. Die gefundenen Frequenzen sind in der Tabelle 6 zusammengestellt.

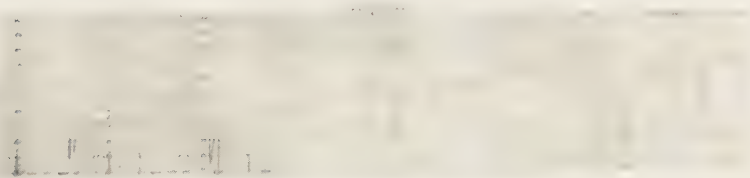


Abb. 8a IR-Spektrum des $(\text{AgSCN})_2(\text{en})$



Abb. 8b IR-Spektrum des $(\text{AgSCN})_2(\text{en})$
im langwelligen Bereich

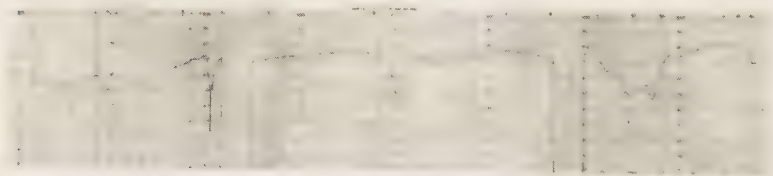


Abb. 9a IR-Spektrum des $(\text{AgCN})_2(\text{en})$

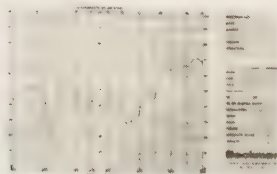


Abb. 9b IR-Spektrum des $(\text{AgCN})_2(\text{en})$
im langwelligen Bereich

Tabelle 7 IR-Spektren von $(\text{AgSCN})_2(\text{en})$ und
 $(\text{AgCN})_2(\text{en})$ mit Zuordnungsvorschlag.

Wellenzahl in cm^{-1}		Schwingungsform
$(\text{AgSCN})_2(\text{en})$	$(\text{AgCN})_2(\text{en})$	
3318 m 3216 m 3169 s	3325 m 3273 m 3158 sch	NH_2 -Valenzschwing.
2967 ss 2932 s 2876 s	2939 m	CH_2 -Valenzschwing.
2112 sst	2163 sss ? 2144 sst 2120 s	C=N-Valenzschwing.
1594 st 1460 s 1364 s 1323 m 1068 st 1008 sst 916 s 905 ss	1587 st 1458 m 1395 ss 1324 s 1025 sch 1013 m 938 st	NH_2 -Deformationsschw. CH_2 -Deformationsschw. CH_2 -Kippschwing. ? NH_2 -Kippschwing. ? CH_2 -Rotationsschw. ? C-N-Valenzschwing. NH_2 -Rotationsschw. ? CH_2 -Schaukelschw. ?
761 st	--	S-C-Valenzschwing.
561 m 458 ss	584 sst 488 s 460 s	NH_2 -Schaukelschw. ?
449 m 418 s	435 m 408 s	Ag-N-Valenzschwing.
--	358 m	Ag-C-Valenzschwing.

Die IR-Spektren der hier untersuchten Silber(I)-Äthylendiamin-Komplexe zeigen bedeutend weniger Banden als z.B. die IR-Spektren von $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ ⁵⁸⁾ oder $[\text{Ag}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ ⁷⁾. Schon diese Tatsache deutet darauf hin, daß bei den Verbindungen $(\text{AgSCN})_2(\text{en})$ und $(\text{AgCN})_2(\text{en})$ nicht die cis-Form (C_{2v}) des Äthylendiamins, sondern eine höher symmetrische z.B. die trans-Form (C_{2h}) vorliegen könnte.

Die Valenz- und die Deformationsschwingungen lassen sich ohne Schwierigkeiten zuordnen. Die sehr schwache Bande des $(\text{AgSCN})_2(\text{en})$ bei 2967 cm^{-1} muß als eine Aufspaltung durch Kristalleffekte gedeutet werden. Die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Banden des Rhodanids bzw. des Cyanids erscheinen bei 2112 cm^{-1} bzw. 2144 cm^{-1} , allerdings treten beim $(\text{AgCN})_2(\text{en})$ noch zwei schwache Banden bei 2120 cm^{-1} auf, die nicht gedeutet werden können.

In Analogie zu NEWMAN und POWELL⁷⁾ seien die Banden bei 1364 cm^{-1} bzw. 1395 cm^{-1} den CH_2 -Kippschwingungen und die Banden bei 1323 cm^{-1} bzw. 1324 cm^{-1} den NH_2 -Kippschwingungen zugeordnet. Entsprechend gehören so die Frequenzen bei 1068 cm^{-1} bzw. 1025 cm^{-1} den CH_2 -Rotationsschwingungen und die bei 916 cm^{-1} bzw. 938 cm^{-1} liegenden Banden den NH_2 -Rotationsschwingungen an. Der CH_2 -Schaukelschwingung wird dann die Bande bei 905 cm^{-1} und den NH_2 -Schaukelschwingungen werden so die Frequenzen bei 561 cm^{-1} bzw. 584 cm^{-1} zugeordnet. Hier ist aber

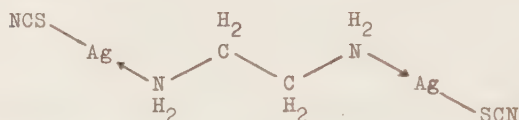
eine Vertauschung der Zuordnung möglich.

Die Banden bei 1008 cm^{-1} bzw. 1013 cm^{-1} gehören zu den asymmetrischen C-N-Valenzschwingungen der Äthylendiaminmolekel ⁵⁾, ⁵⁹⁾. Beim $(\text{AgSCN})_2(\text{en})$ tritt bei 761 cm^{-1} eine starke Bande auf, die als C-S-Schwingung gedeutet werden muß. Von den tiefer liegenden Banden werden die bei 449 cm^{-1} bzw. 435 cm^{-1} den Metall-Stickstoffbindungen zugeordnet.

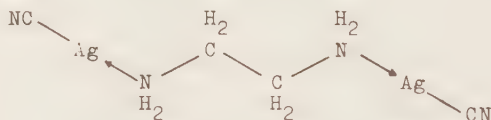
Für die Äthylendiaminmolekel mit 12 Atomen sind, wie schon erwähnt, maximal 30 Schwingungen zu erwarten. Bei der cis-Form mit der Symmetrie C_{2v} wären 23 Frequenzen infrarotaktiv. Für die trans-Form mit der Punktgruppe C_{2h} sind nur 15 infrarotaktive Frequenzen zu erwarten. Nur die asymmetrische C-N-Valenzfrequenz ist infrarotaktiv; die symmetrische C-N- und die symmetrische C-C-Valenzschwingung bewirken keine Änderung des Dipolmoments und rufen somit keine IR-Banden hervor.

Es kann, da die der trans-Form entsprechende Bandenzahl gefunden wurde, der Schluß gezogen werden, daß die Äthylendiaminmolekel in den hier untersuchten Silberkomplexen in der trans-Form gebunden ist. Für das $(\text{AgSCN})_2(\text{en})$ folgt aus der Erniedrigung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Frequenz des Thiocyanats von 2149 cm^{-1} beim AgSCN ⁶⁰⁾ nach 2112 cm^{-1} beim $(\text{AgSCN})_2(\text{en})$, daß die SCN-Brücken der AgSCN-Ketten des Silberrhodanids aufgebrochen und die

SCN-Gruppen endständig geworden sind. Das $(\text{AgSCN})_2(\text{en})$ besitzt demnach folgende Konstitution:



Das gleiche gilt auch für das $(\text{AgCN})_2(\text{en})$, da im Silbercyanid mit AgCN -Kettenstruktur und CN-Brücken die CN-Frequenzen bei 2178 cm^{-1} beobachtet⁶¹⁾, bei der Verbindung $(\text{AgCN})_2(\text{en})$ jedoch bei 2144 cm^{-1} gefunden wurden:



4.3 Debyeogramme der Silbersalz-Verbindungen

Es wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen der Verbindungen $\text{Ag}(\text{SCN})(\text{N}_2\text{H}_4)$, $\text{Ag}(\text{CN})(\text{N}_2\text{H}_4)$, $(\text{AgBr})_3(\text{N}_2\text{H}_4)$ und der Verbindungen $(\text{AgSCN})_2(\text{en})$ und $(\text{AgCN})_2(\text{en})$ angefertigt.

Die Abbildungen 10 bis 14 zeigen diese Debyeogramme. Sie sind besonders linienreich, was ein Vergleich mit der Aufnahme des Silbercyanids (Abb. 15) verdeutlicht.

Wegen der Instabilität der Silbersalz-Hydrazin-Verbindungen konnten keine weiteren röntgenographischen

Untersuchungen durchgeführt werden, wie es beispielsweise A. BRAIBANTI und Mitarbeitern⁶²⁾ an $\text{Me}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{X}_2$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cd}; \text{X} = \text{Br}, \text{J}$) möglich war, für die sie Kettenstrukturen feststellten.

Die Debyeogramme wurden vermessen und können somit als Substanzcharakteristika dienen. In Tabelle 8 sind die Beugungswinkel ϑ (der halbe Linienabstand des Debyeogramms), die Intensitäten und die $\sin^2 \vartheta$ -Werte angegeben. Zur Kennzeichnung der Intensitäten wurden wiederum die auf Seite 22 angegebenen Abkürzungen verwandt.

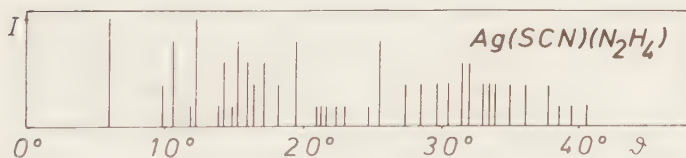


Abb. 10 Debye-Scherrer-Aufnahme des $\text{Ag}(\text{SCN})(\text{N}_2\text{H}_4)$.

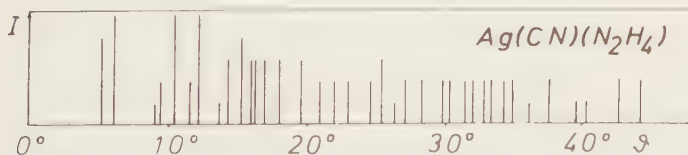


Abb. 11 Debye-Scherrer-Aufnahme des $\text{Ag}(\text{CN})(\text{N}_2\text{H}_4)$.

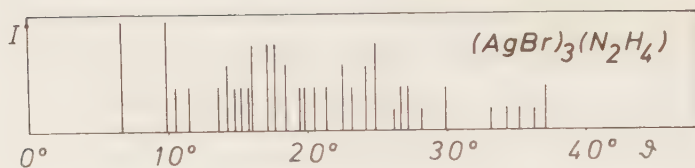


Abb. 12 Debye-Scherrer-Aufnahme des $(\text{AgBr})_3(\text{N}_2\text{H}_4)$.

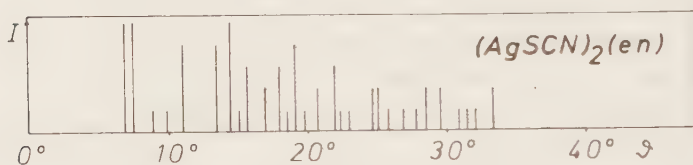


Abb. 13 Debye-Scherrer-Aufnahme des $(\text{AgSCN})_2(\text{en})$.

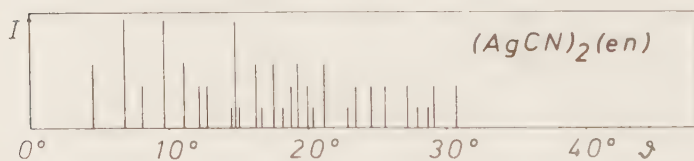


Abb. 14 Debye-Scherrer-Aufnahme des $(\text{AgCN})_2(\text{en})$.

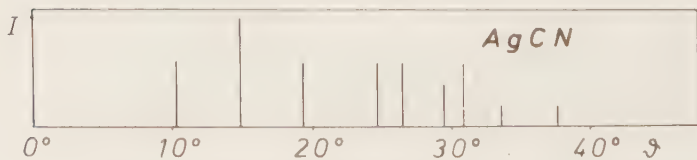


Abb. 15 Debye-Scherrer-Aufnahme des AgCN .

Tabelle 8a und 8b Debyeogramme der Verbindungen

$\text{Ag}(\text{CN})(\text{N}_2\text{H}_4)$ und $(\text{AgBr})_3(\text{N}_2\text{H}_4)$ (ohne Berücksichtigung der Filmschrumpfung).

$\text{Ag}(\text{CN})(\text{N}_2\text{H}_4)$

$\lambda(^{\circ})\text{Int.}$	$\sin^2\lambda$	$\lambda(^{\circ})\text{Int.}$	$\sin^2\lambda$	$\lambda(^{\circ})\text{Int.}$	$\sin^2\lambda$
5,2 st	0,0082	16,2 m	0,0778	29,7 s	0,2425
6,1 sst	0,0113	16,9 m	0,0845	30,2 s	0,2530
9,0 ss	0,0245	17,9 m	0,0945	31,3 s	0,2699
9,4 s	0,0267	19,5 m	0,1114	31,9 s	0,2792
10,4 sst	0,0326	20,8 s	0,1261	32,7 s	0,2919
11,5 s	0,0398	21,9 s	0,1391	33,2 s	0,2998
12,1 sst	0,0439	22,9 s	0,1514	34,2 s	0,3159
13,6 ss	0,0553	24,5 s	0,1720	34,8 s	0,3257
14,2 m	0,0602	25,3 m	0,1826	36,0 ss	0,3455
15,2 st	0,0687	26,2 ss	0,1949	37,5 s	0,3706
15,9 m	0,0751	27,0 s	0,2061	39,5 ss	0,4046

$(\text{AgBr})_3(\text{N}_2\text{H}_4)$

$\lambda(^{\circ})\text{Int.}$	$\sin^2\lambda$	$\lambda(^{\circ})\text{Int.}$	$\sin^2\lambda$	$\lambda(^{\circ})\text{Int.}$	$\sin^2\lambda$
6,7 sst	0,0136	17,1 st	0,0865	24,8 st	0,1759
9,9 sst	0,0296	17,6 st	0,0914	26,1 ss	0,1935
10,5 s	0,0332	18,4 m	0,0996	26,6 s	0,2005
11,5 s	0,0364	19,4 s	0,1103	27,1 s	0,2075
13,6 s	0,0553	19,7 s	0,1136	28,3 ss	0,2248
14,2 m	0,0602	20,5 s	0,1226	29,8 s	0,2470
14,7 s	0,0644	21,3 s	0,1320	33,1 ss	0,2668
15,2 s	0,0687	22,5 m	0,1464	34,2 ss	0,3149
15,7 s	0,0734	23,1 s	0,1539	35,1 ss	0,3306
16,0 st	0,0760	24,1 m	0,1669	36,2 ss	0,3488

Tabelle 8c und 8d Debyeogramme der Verbindungen
(AgSCN)₂(en) und (AgCN)₂(en) (ohne Berücksichtigung der Filmschrumpfung).

(AgSCN)₂(en)

$\lambda(^{\circ})$ Int.	$\sin^2\lambda$	$\lambda(^{\circ})$ Int.	$\sin^2\lambda$	$\lambda(^{\circ})$ Int.	$\sin^2\lambda$
6,9 sst	0,0144	17,9 m	0,0945	25,7 ss	0,1881
7,5 sst	0,0170	18,5 sss	0,1007	26,8 sss	0,2033
8,9 ss	0,0239	19,0 st	0,1060	27,7 ss	0,2161
9,9 ss	0,0296	19,7 ss	0,1136	28,4 s	0,2262
11,0 st	0,0364	20,7 s	0,1249	29,5 s	0,2425
13,4 st	0,0537	21,9 m	0,1391	30,8 ss	0,2622
14,4 sst	0,0618	22,3 sss	0,1440	31,4 ss	0,2715
15,0 sss	0,0670	22,9 ss	0,1514	32,0 ss	0,2808
15,6 m	0,0723	24,6 s	0,1733	33,3 s	0,3014
16,9 s	0,0845	25,0 s	0,1786		

(AgCN)₂(en)

$\lambda(^{\circ})$ Int.	$\sin^2\lambda$	$\lambda(^{\circ})$ Int.	$\sin^2\lambda$	$\lambda(^{\circ})$ Int.	$\sin^2\lambda$
5,5 m	0,0092	16,2 m	0,0778	23,4 s	0,1577
6,8 sst	0,0140	16,6 sss	0,0816	24,5 s	0,1720
8,0 s	0,0194	17,5 m	0,0904	25,5 s	0,1853
9,6 sst	0,0278	18,1 ss	0,0965	27,1 s	0,2075
11,0 m	0,0364	18,7 s	0,1028	27,8 ss	0,2175
12,1 s	0,0439	19,2 m	0,1082	28,6 ss	0,2291
12,7 s	0,0483	19,9 s	0,1159	29,0 s	0,2350
14,4 ss	0,0618	20,3 ss	0,1204	30,6 s	0,2591
14,7 sst	0,0644	21,1 m	0,1296		
15,0 sss	0,0670	22,8 sss	0,1502		

5. IR-Untersuchungen an Cadmiumsalz-Äthylen-
=====
diamin-Verbindungen
=====

Es wurden die Monoäthyldiamin-Verbindungen $\text{CdCl}_2(\text{en})$ ⁶¹⁾, $\text{CdBr}_2(\text{en})$ und die Trisäthyldiamin-Verbindungen $\text{CdCl}_2(\text{en})_3$ ⁶³⁾, $\text{CdBr}_2(\text{en})_3$ und $\text{CdJ}_2(\text{en})_3$ ⁶⁴⁾ dargestellt und deren IR-Spektren aufgenommen.

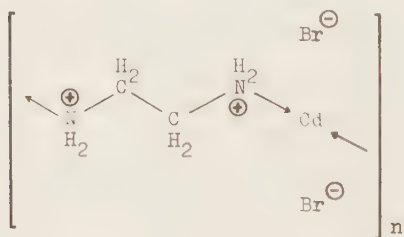
Das Cadmium-Monoäthyldiamin-Bromid $\text{CdBr}_2(\text{en})$, von G. SPACU und P. SPACU ⁶⁵⁾ als $[\text{Cden}_2][\text{CdBr}_4]$ beschrieben und aus wässriger $\text{CdCl}_2(\text{en})_3$ -Lösung mit wässriger $\text{K}_2[\text{CdBr}_4]$ -Lösung dargestellt, läßt sich, wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt wird, auch direkt aus wässriger CdBr_2 -Lösung durch Fällen mit wässriger Äthyldiaminhydrat-Lösung erhalten.

Das IR-Spektrum des $\text{CdCl}_2(\text{en})$ ist schon bei G. NEWMAN und D.B. POWELL ⁶⁾ angegeben, und über das IR-Spektrum des $\text{CdCl}_2(\text{en})_3$ berichteten K. KRISHNAN und R.A. PLANE ⁶⁶⁾ zu der Zeit, als für die vorliegende Arbeit die Cadmiumsalz-Äthyldiamin-Verbindungen untersucht wurden.

Die Spektren der untersuchten Verbindungen sind in den Abbildungen 16 bis 20 dargestellt und ein Zuordnungsvorschlag in den Tabellen 9 und 10 angegeben.

Die Monoäthyldiamin-Verbindungen zeigen im IR-Spektrum bedeutend weniger Banden als die Trisäthyldiamin-Verbindungen. Ein Vergleich bezüglich der Banden-

lagen der hier vorliegenden Untersuchungen an den Verbindungen $\text{CdCl}_2(\text{en})$ und $\text{CdBr}_2(\text{en})$ mit den von K. BRODESEN am $\text{HgCl}_2(\text{en})$ ⁴⁾ und den von G. NEWMAN und D.B. POWELL an $\text{ZnCl}_2(\text{en})$, $\text{CdCl}_2(\text{en})$ und $\text{HgCl}_2(\text{en})$ ⁶⁾ durchgeführten Studien zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Lediglich die für die CH_2 -Rotationsschwingungen zu erwartenden schwachen Banden traten hier nicht auf, und es fehlt beim $\text{CdCl}_2(\text{en})$ der von G. NEWMAN bei 847 cm^{-1} angegebene Peak für die CH_2 -Schaukelschwingung. Aufgrund der vorliegenden spektralen Daten kann auch für das Äthylendiamin im $\text{CdBr}_2(\text{en})$ die Aussage getroffen werden, daß es in der trans-Form gebunden ist. Damit ist die von G. SPACU und P. SPACU angegebene Konstitution des $\text{CdBr}_2(\text{en})$ als $[\text{Cd}(\text{en})_2][\text{CdBr}_4]$ sicher nicht für den festen Zustand gültig. Das Cadmium-Atom besitzt hier sehr wahrscheinlich die Koordinationszahl 2 für Stickstoff, und 2 oder 4 Brom-Ionen befinden sich in größerer Entfernung.



Die IR-Spektren der Trisäthyldiamin-Verbindungen des Cadmiums zeigen eine bemerkenswerte Verwandtschaft sowohl im Hinblick auf die Bandenzahl als auch bezüglich der Frequenzlage und der Intensität der Banden zu den Trisäthyldiamin-Verbindungen anderer Übergangsmetallsalze ⁶⁷⁾, ⁶⁸⁾, ⁶⁹⁾. Somit bot sich eine entsprechende Zuordnung an, jedoch wird im Bereich der Kipp-, Rotations- und Schaukelschwingungen auch eine andere Zuordnung als die in den Tabellen 9 und 10 angegebene für möglich gehalten. Aus der Vielzahl der aufgetretenen Frequenzen muß das Vorliegen einer hohen Symmetrie (C_{2h} ; C_{2v} ) ausgeschlossen werden. Es muß angenommen werden, daß die Äthyldiaminmolekeln in den Cadmium-Trisäthyldiamin-Verbindungen weder in reiner trans- noch in reiner cis-Form vorliegen, sondern in einer niedriger symmetrischen Konstellation gebunden sind.

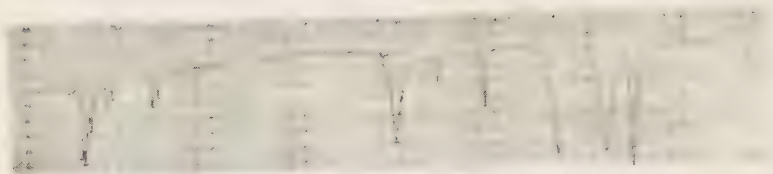


Abb. 16a IR-Spektrum des $\text{CdCl}_2(\text{en})$.

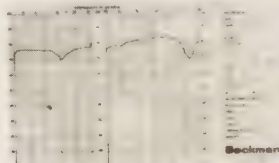


Abb. 16b IR-Spektrum des $\text{CdCl}_2(\text{en})$
im langwelligen Bereich.



Abb. 17a IR-Spektrum des $\text{CdBr}_2(\text{en})$.

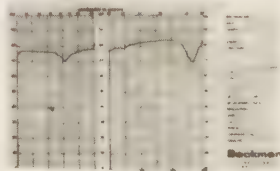


Abb. 17b IR-Spektrum des $\text{CdBr}_2(\text{en})$
im langwelligen Bereich.

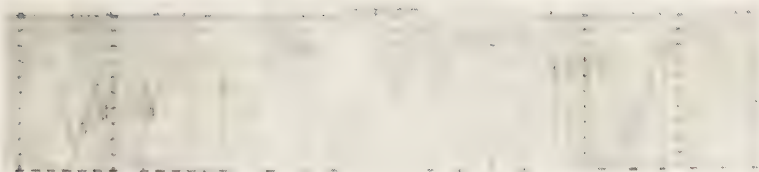


Abb. 18a IR-Spektrum des $\text{CaCl}_2(\text{en})_3$.

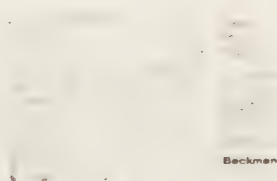


Abb. 18b IR-Spektrum des $\text{CdCl}_2(\text{en})_3$
im langwelligen Bereich.



Abb. 19a IR-Spektrum des $\text{CdBr}_2(\text{en})_3$

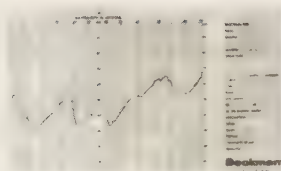


Abb. 19b IR-Spektrum des $\text{CdBr}_2(\text{en})_3$
im langwelligen Bereich.

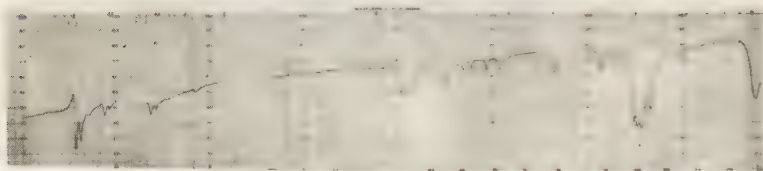


Abb. 20a IR-Spektrum des $\text{CdJ}_3(\text{en})_3$.



Abb. 20b IR-Spektrum des $\text{CdJ}_3(\text{en})_3$
im langwelligen Bereich.

Tabelle 9 IR-Frequenzen der Verbindungen
CdCl₂(en) und CdBr₂(en).

Wellenzahl in cm ⁻¹		Schwingungsform
CdCl ₂ (en)	CdBr ₂ (en)	
3290 m	3289 st	NH ₂ -Valenzschwingungen
3264 st	3254 st	
3176 m	3170 s	
2980 m	2971 s	CH ₂ -Valenzschwingungen
2902 m	2892 s	
1616 sst	1601 st	NH ₂ -Deformationsschw.
1482 m	1473 s	CH ₂ -Deformationsschw.
1331 st	1331 m	CH ₂ -Kippschwingungen ?
1103 sst	1095 sst	NH ₂ -Kippschwingungen ?
1016 sst	1011 sst	C-N-Valenzschwingungen
	873 s	CH ₂ -Schaukelschw. ?
640 s	646 s	NH ₂ -Schaukelschw. ?
544 s	542 s	
233 s	231 s	

Tabelle 10 IR-Frequenzen der Verbindungen
 $\text{CdCl}_2(\text{en})_3$, $\text{CdBr}_2(\text{en})_3$ und $\text{CdJ}_2(\text{en})_3$.

Wellenzahl in cm^{-1}			Schwingungsform
$\text{CdCl}_2(\text{en})_3$	$\text{CdBr}_2(\text{en})_3$	$\text{CdJ}_2(\text{en})_3$	
3378 m			NH_2 -Valenzschw.
3312 m			
3269 st			
3157 m			
2936 m	2936 m	2948 m	CH_2 -Valenzschw.
2885 m	2885 m	2880 s	
1673 m			NH_2 -Def.Schw.
1598 s			
1584 m	1588 st	1586 st	
1475 ss			CH_2 -Def.Schw.
1457 st	1460 st	1458 st	
1398 m	1397 m	1394 m	CH_2 -Kippschw.?
1374 m	1377 s	1368 m	
1338 st	1335 st	1320 m	NH_2 -Kippschw.?
1140 st	1137 m	1108 st	
	1320 ss		CH_2 -Rot.Schw.?
1279 m	1279 m	1280 m	
1226 m			NH_2 -Rot.Schw.?
1066 s	1063 ss	1059 m	
1032 s	1032 s	1007 m	
		996 s	C-N-Valenzschw.
1108 m	1103 m	1088 ss	
1013 sst	993 sst	983 st	
972 st	968 s	953 m	C-C-Valenzschw.
864 m	862 m	856 m	CH_2 -Schauk.Schw.?
710 s	834 m		
647 ss ?	667 s ?	667 s ?	NH_2 -Schauk.Schw.?
630 s	633 m	613 m	
540 m	494 m	482 s	Cd-N-Valenzschw.?
480 s	475 sch	471 m	
435 s			
382 s ?	390 s ?		N-Cd-N-Def.Schw.
330 s ?	330 s ?		
306 s ?	305 s ?	290 s	
284 s	284 s	224 s	

6. Untersuchungen an Goldsalz-Äthylendiamin- =====

Verbindungen =====

6.1 Diskussion des IR-Spektrums des $\text{AuCl}_3(\text{en})$

Infrarotspektren von Gold(III)salz-Äthylendiamin-Verbindungen wurden offensichtlich bisher nur von Gold(III)-Verbindungen angefertigt, die mehr als 1 Mol Äthylendiamin pro Goldatom gebunden enthalten. Bei $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$ -Komplexen interessierte lediglich die Lage der NH_2 -Kippschwingungen der gebundenen Äthylendiaminmolekeln ⁷⁰⁾. Die Darstellung der wasser- und chlorwasserstofffreien Verbindung $\text{AuCl}_3(\text{en})$ ^{71), 72)} war bisher nicht bekannt. Beim Arbeiten in Pyridin unter Wasserausschluß konnte das $\text{AuCl}_3(\text{en})$ isoliert werden.

Hier lag jetzt ein weiterer Vertreter von Verbindungen vor, die nur ein Äthylendiamin enthalten. Es war wiederum interessant zu untersuchen, in welcher Weise das Äthylendiamin gebunden ist. Zu diesem Zweck wurde das IR-Spektrum im Bereich von 200 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} angefertigt, das in der Abbildung 21 dargestellt ist. Die Tabelle 11 enthält die gefundenen Banden und einen Zuordnungsvorschlag. Die Zuordnung wurde in Anlehnung an WATT und KLETT ⁶⁷⁾ vorgenommen.

Es bereitet keine Schwierigkeiten, die Valenz- und Deformationsschwingungen der NH_2 -, CH_2 -, C-N- und C-C-Gruppen zu bestimmen. Für die Kipp-, Rotations- und Schaukelschwingungen ist eine Vertauschung der angegebenen Bandenlagen möglich. Die unter 609 cm^{-1} liegenden Frequenzen gehören den Au-N-Valenzschwingungen und den Deformationsschwingungen des Au-N-C-C-N- Gerüsts an.

Beim $\text{AuCl}_3(\text{en})$ kann eine Aussage über die Konformation des gebundenen Äthylendiamins mit Hilfe der IR-Spektroskopie nicht eindeutig gegeben werden. Mit Sicherheit kann nur das Vorliegen der trans-Form (C_{2h}) ausgeschlossen werden. Da insgesamt 29 Banden beobachtet werden, wird wahrscheinlich nicht die cis-Form (C_{2v}), sondern eine noch weniger symmetrische Form des Äthylendiaminmoleküls gebunden sein.

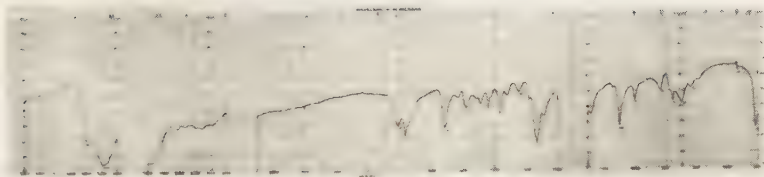


Abb. 21a IR-Spektrum des AuCl₃(en)

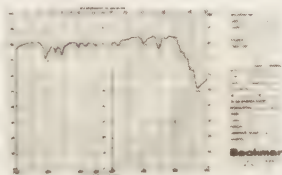


Abb. 21b IR-Spektrum des AuCl₃(en)
im langwelligen Bereich



Abb. 22a IR-Spektrum des AuCl(en)

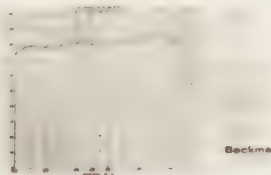


Abb. 22b IR-Spektrum des AuCl(en)
im langwelligen Bereich

Tabelle 11 IR-Frequenzen der Verbindungen
AuCl₃(en) und AuCl(en).

Wellenzahl in cm ⁻¹		Schwingungsform
AuCl ₃ (en)	AuCl(en)	
3230 ss 3190 s	3070 sst	NH ₂ -Valenzschwingungen
2980 st	2970 m	CH ₂ -Valenzschwingungen
1608 s 1585 m	1593 sst	NH ₂ -Deformationsschw.
1460 sst 1415 s	1440 st	CH ₂ -Deformationsschw.
1390 m 1343 s	1355 m	CH ₂ -Kippschwing. ?
1320 m 1167 sst	1256 m	NH ₂ -Kippschwing. ?
1283 st 1260 s	1208 m	CH ₂ -Rotationsschw. ?
1190 ss 1233 s	1154 m	NH ₂ -Rotationsschw. ?
	1083 m	CH ₂ -Schaukelschw. ?
1143 ss 1050 sst	1018 m	C-N-Valenzschwingungen
1001 m		C-C-Valenzschwingungen
918 m 879 m		CH ₂ -Schaukelschw. ?
850 m 820 ss	706 m	NH ₂ -Schaukelschw. ?
609 m 577 s		Au-N-Valenzschw.
558 s 504 s 480 s 399 s 351 s		Deformationsschw. des Au-N-C-C-N-Gerüsts

6.2 Die Verbindung AuCl(en) und deren IR-Spektrum

Gold(I)salz- α -thylendiamin-Verbindungen sind bisher nicht beschrieben worden. Beim Arbeiten in absolutem Pyridin konnte hier das AuCl(en) isoliert werden.

Da das zweibindige Gold(I) isoelektronisch mit dem zweibindigen Quecksilber(II) ist, durfte vermutet werden, daß die Verbindung AuCl(en) ebenso wie die Verbindung HgCl₂(en) eine Kettenstruktur besitzt. Dann sollte aus ähnlichen Gründen wie beim HgCl₂(en) ⁵⁾ die trans-Form der α -thylendiamin-Molekel beim AuCl(en) bevorzugt sein.

Um diese Frage zu klären, wurde das IR-Spektrum der Verbindung AuCl(en) im Bereich von 200 cm⁻¹ bis 4000 cm⁻¹ aufgenommen und ausgewertet. Die Abbildung 22 zeigt das Spektrum, und die Tabelle 11 enthält eine Zusammenstellung der beobachteten Banden und einen Zuordnungsvorschlag.

Die Zuordnung der im IR-Spektrum von AuCl(en) auftretenden Banden läßt sich ähnlich wie bei den Komplexverbindungen des α -thylendiamins mit Silbersalzen ^{5,7)} und mit Quecksilber(II)chlorid ⁵⁾ treffen. So gehören zweifellos die starken Banden bei 3070 cm⁻¹ bzw. 2970 cm⁻¹ zu den NH₂-Valenz- bzw. CH₂-Valenzschwingungen; die bei 1593 cm⁻¹ wird durch die NH₂-Deformationsschwingung und die bei 1440 cm⁻¹ durch die CH₂-Deformationsschwingung

hervorgerufen. Von den tiefer liegenden Banden läßt sich die starke bei 1018 cm^{-1} der asymmetrischen CN-Valenzschwingung der Äthylendiaminmolekel zuordnen, denn diese Frequenz tritt beim $\text{HgCl}_2(\text{en})$ bei 1002 cm^{-1} ⁵⁾, beim $(\text{AgSCN})_2(\text{en})$ bei 1008 cm^{-1} ⁵⁷⁾ und beim $(\text{AgCN})(\text{en})$ bei 1013 cm^{-1} ⁵⁷⁾ auf. Es verbleiben somit nur die sechs Banden bei 1355 cm^{-1} , 1256 cm^{-1} , 1208 cm^{-1} , 1154 cm^{-1} , 1083 cm^{-1} und 706 cm^{-1} zur Zuordnung zu CH_2 - und NH_2 -Kipp-, Rotations- und Schaukelschwingungen. Von den 30 möglichen Schwingungen der Äthylendiaminmolekel gehören 12 zu derartigen Schwingungen. Beim Vorliegen der trans-Form mit der Punktgruppe C_{2h} sind jedoch nur die Hälfte der 12 Schwingungen infrarotaktiv. In der Tabelle 11 ist in Analogie zu NEWMAN und POWELL ⁷⁾ versuchsweise für die CH_2 - und NH_2 -Kipp-, Rotations- und Schaukelschwingungen eine Zuordnung mit "?" eingetragen. Eine Vertauschung der Zuordnungen bei den mit "?" bezeichneten Banden ist jedoch möglich. (Zur Konstellation des Äthylendiamins in dieser Verbindung siehe S. 68).

6.3 Differential-Thermoanalyse des AuCl(en)

Mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse, die mit einem DU PONT 900 DIFFERENTIAL-THERMAL ANALYSER durchgeführt worden war, wurden für die Verbindung AuCl(en) bei 87° C (korr.) und 124° C (korr.) zwei Peaks gefunden, die exotherme Reaktionen anzeigen. Bei 356° C (korr.) und 413° C (korr.) deuten sich endotherme Vorgänge an. Die Abbildung 23 enthält das Differential-Thermo-Diagramm.

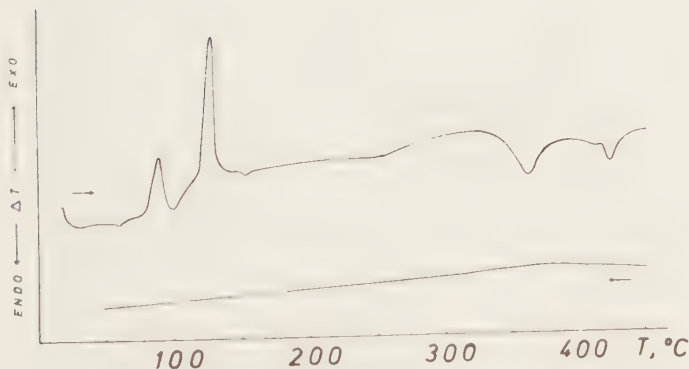


Abb. 23 Differential-Thermo-Diagramm des AuCl(en)

Beim Erhitzen des Gold(I)-Äthylendiamin-Chlorids ist zu erwarten, daß zunächst Äthylendiamin abgespalten wird. Dem entspricht die bei 87°C im Thermogramm erscheinende Bande. Unter dem Einfluß des Äthylendiamins wird die Zersetzung des zurückbleibenden Gold(I)chlorids hier schon bei 124°C angezeigt. Dieser tiefe Zersetzungspunkt kam auch dadurch zustande, daß eine geringe Aufheizgeschwindigkeit (2°C/Min) gewählt wurde.

Die endothermen Vorgänge bei 356°C und 413°C können nicht erklärt werden. Möglicherweise handelt es sich hier um Reaktionen des Goldes mit den Thermoelementen.

7. IR-Untersuchungen an Thallium(III)salz-
=====

Athylendiamin-Verbindungen
=====

In Fortsetzung der isoelektronischen Reihe Gold(I), Quecksilber(II) war die Untersuchung des gesamten IR-Spektrums von Thallium(III)-Äthylendiamin-Verbindungen von Interesse. W. HIEBER und F. SONNEKALB ⁷³⁾ beschrieben die Darstellung der Komplexe $\text{TlCl}_3(\text{en})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{TlCl}_3(\text{en})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{TlCl}_3(\text{en}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{TlBr}_3(\text{en})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{TlBr}_3(\text{en})_2$ und $\text{TlJ}_3(\text{en})$. Nach diesen Vorschriften wurden die angeführten Verbindungen dargestellt und anschließend durch Trocknen über P_2O_5 im Vakuum vom Kristallwasser befreit.

Mit dem $\text{TlJ}_3(\text{en})$ liegt nach W. HIEBER ⁷³⁾ ein Komplex des dreiwertigen Thalliums vor, nicht aber ein Perjodid des einwertigen Thalliums entsprechend $\text{TlJ} \cdot (\text{J}_2)$; denn die Molekulargewichtsbestimmung für $\text{TlJ}_3(\text{en})$ in Nitrobenzol ergibt lediglich einen Dissoziationsgrad von 0,093 in 1%iger Lösung. G.J. SUTTON ⁷⁴⁾ schließt aus Leitfähigkeits- und Molekulargewichtsbestimmungen in Nitrobenzol, daß Thalliumkomplexe vom Typ $\text{TlX}_3 \cdot \text{B}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$; $\text{B} = 2,2'$ -Dipyridil, 1,10-Phenanthrolin, Äthylendiamin) dimere Elektrolyte entsprechend der Formel $[\text{TlX}_2\text{B}_2]^+[\text{TlX}_4]^-$ sind.

Beim Nacharbeiten der Versuche HIEBERS ⁷³⁾ gelang neben der Darstellung der schon beschriebenen Verbin-

dungen die Darstellung einer neuen Verbindung, deren Bruttozusammensetzung dem $\text{TlJ}_3(\text{en})_2$ entspricht.

Von den erwähnten Verbindungen sind die IR-Spektren im Bereich von 200 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} aufgenommen worden. Die von W.R. McWHINNIE ⁷⁵⁾ veröffentlichten IR-Spektren im Bereich von 222 cm^{-1} bis 667 cm^{-1} der Komplexe $\text{Tl}(\text{en})_3\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br) werden den hier gefundenen Frequenzen gegenübergestellt. Die Abbildungen 24 bis 30 zeigen die IR-Spektren, und den Tabellen 12 bis 15 sind die gefundenen Banden zu entnehmen.

Die Zuordnung erfolgte in Analogie zu den in der vorliegenden Arbeit schon beschriebenen Metallsalz-Äthylendiamin-Verbindungen und in Anlehnung an A.D. ALLEN und Mitarbeiter ⁶⁸⁾ und W. WATT und Mitarbeiter ⁶⁷⁾, ⁶⁹⁾.

Es wurden bei den Addukten zwischen Thallium(III)-salzen und Äthylendiamin bedeutend mehr Banden gefunden als bei den Silber(I)-Äthylendiamin- bzw. bei den Gold(I)-Äthylendiamin-Komplexen. So erscheinen bei den untersuchten Thallium-Verbindungen fast ausnahmslos alle vier zu erwartenden Frequenzen der NH_2 -Valenzschwingungen. Die Zuordnung der NH_2 - und CH_2 -Valenzschwingungen und der NH_2 - und CH_2 -Deformationsschwingungen dürfte als gesichert angesehen werden. Für die Kipp-, Rotations- und Schaukelschwingungen ist die Zuordnung sehr schwierig. Durch die Fragezeichen in den Tabellen 12 bis 15 soll an-

gedeutet werden, daß eine andere Zuordnung als die hier gegebene durchaus möglich ist.

Beim freien Äthylendiamin geben A. SABATINI und S. CALIFANO ⁷⁶⁾ die Frequenz für die C-N-Valenzschwingungen mit 1106 cm^{-1} und 1040 cm^{-1} und für die C-C-Valenzschwingung mit 980 cm^{-1} an. Entsprechend dieser Aussagen konnten bei den Thallium(III)-Äthylendiamin-Komplexen die C-N- und C-C-Valenzschwingungen bestimmt werden (siehe Tabellen). Die C-N-Frequenzen erscheinen erwartungsgemäß bedeutend stärker als die C-C-Frequenzen.

Für ein in der cis-Form (C_{2v}) gebundenes Äthylendiaminmolekül sind im Spektralbereich von 950 cm^{-1} bis 1100 cm^{-1} für die Valenzschwingungen des N-C-C-N-Gerüsts alle 3 möglichen Valenzschwingungen ($\nu_s\text{-C-C}$, $\nu_s\text{-C-N}$ und $\nu_{as}\text{-C-N}$) als Banden zu erwarten. Da tatsächlich alle erwarteten Banden gefunden werden, liegt das Äthylendiaminmolekül in den Monoäthylendiamin-Verbindungen sehr wahrscheinlich in der cis-Form an das Thalliumatom gebunden vor (siehe auch nächstes Kapitel). Daß hier keine noch unsymmetrischere Form der Äthylendiaminmolekül gebunden ist, läßt sich an der Zahl der sonst noch im Spektrum vorhandenen Banden ableiten.

Unterhalb 635 cm^{-1} erscheinen die Banden für die T-N-Valenz- und -Deformationsschwingungen und die Frequenzen für die Deformationsschwingungen des N-C-C-N-Gerüsts.

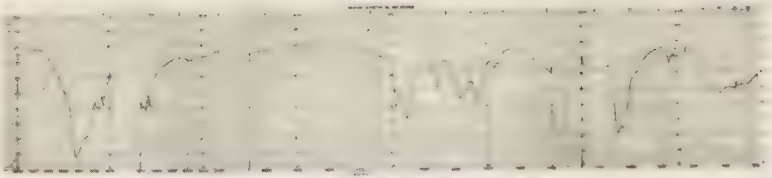


Abb. 24a IR-Spektrum des $\text{TlCl}_3(\text{en})_3$.



Abb. 24b IR-Spektrum des $\text{TlCl}_3(\text{en})_3$
im langwelligen Bereich.



Abb. 25a IR-Spektrum des $\text{TlBr}_3(\text{en})_3$.



Abb. 25b IR-Spektrum des $\text{TlBr}_3(\text{en})_3$
im langwelligen Bereich.

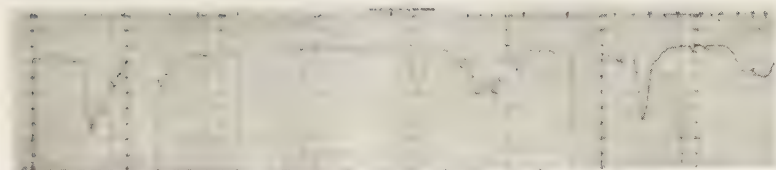


Abb. 26a IR-Spektrum des $\text{TlCl}_3(\text{en})_2$.

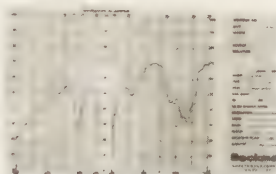


Abb. 26b IR-Spektrum des $\text{TlCl}_3(\text{en})_2$
im langwelligen Bereich.



Abb. 27a IR-Spektrum des $\text{TlBr}_3(\text{en})_2$.

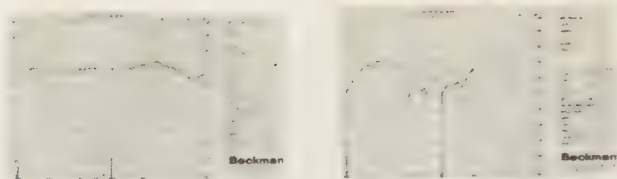


Abb. 27b IR-Spektrum des $\text{TlBr}_3(\text{en})_2$ im langwelligen Bereich. (Aufgenommen in Nujol und in KBr).



Abb. 28a IR-Spektrum des $\text{TlJ}_3(\text{en})_2$.

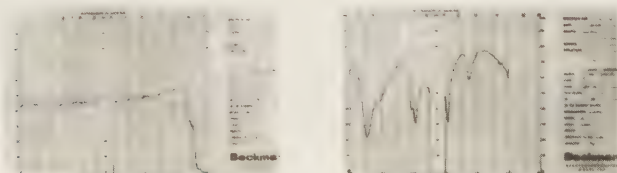


Abb. 28b IR-Spektrum des $\text{TlJ}_3(\text{en})_2$ im langwelligen Bereich. (Aufgenommen in Nujol und in KBr).

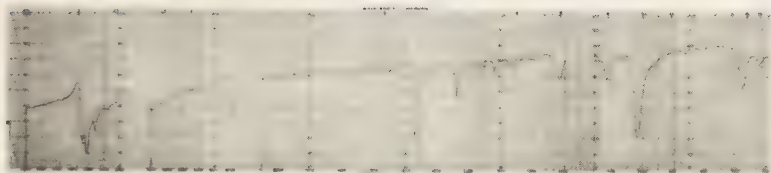


Abb. 29a IR-Spektrum des $\text{TlCl}_3(\text{en})$.

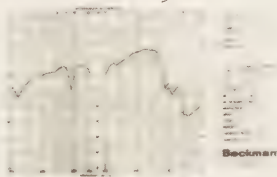


Abb. 29b IR-Spektrum des $\text{TlCl}_3(\text{en})$
im langwelligen Bereich.



Abb. 30a IR-Spektrum des $\text{TlJ}_3(\text{en})$.

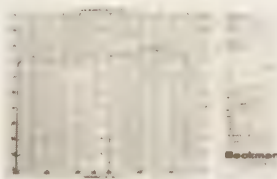


Abb. 30b IR-Spektrum des $\text{TlJ}_3(\text{en})$
im langwelligen Bereich.

Tabelle 12 IR-Frequenzen der Verbindung $\text{TlCl}_3(\text{en})_3$.

Wellenzahl in cm^{-1} $\text{TlCl}_3(\text{en})_3$	Schwingungsform
3360 sch 3250 sst 3190 sch 3120 sch	NH_2 -Valenzschwingungen
2945 m 2898 s	CH_2 -Valenzschwingungen
1587 sch 1555 st	NH_2 -Deformationsschw.
1463 m	CH_2 -Deformationsschw.
1398 s 1373 s	CH_2 -Kippschwingungen ?
1332 m	NH_2 -Kippschwingung?
1282 s	CH_2 -Rotationsschw. ?
1150 s	NH_2 -Rotationsschw. ?
1110 s 1042 sst	C-N-Valenzschwingungen
990 sch	C-C-Valenzschwingung
883 s 870 m	CH_2 -Schaukelschw. ?
754 m zum Vergleich 672 s nach W.R. McWHINNIE	NH_2 -Schaukelschw. ?
510 m 621 s 501 ss 570 s 513 sst 439 s 489 st 437 m 319 m 320 m 232 m	

Tabelle 13 IR-Frequenzen beim $\text{TlBr}_3(\text{en})_3$.

Wellenzahl in cm^{-1} $\text{TlBr}_3(\text{en})_3$		Schwingungsform
3530 m		NH_2 -Valenzschwingungen
3440 m		
3260 sch		
2970 s		CH_2 -Valenzschwingungen
2890 sch		
1615 sst		NH_2 -Deformationsschw.
1565 sst		
1463 st		CH_2 -Deformationsschw.
1393 s		CH_2 -Kippschwingungen ?
1367 s		
1325 st		NH_2 -Kippschwingung ?
1274 m		CH_2 -Rotationsschw. ?
1137 m		NH_2 -Rotationsschw. ?
1114 m		C-N-Valenzschwingungen
1042 sst		
877 m		CH_2 -Schaukelschw. ?
868 m		
697 sst	Zum Vergleich nach W.R. McWHINNIE	NH_2 -Schaukelschw. ?
	649 m	
513 s	510 st	Tl-N-Valenzschwingungen ?
	498 st	
435 ss	436 m	N-C-CN-Deformationsschw.?
327 m	315 m	Tl-N-Deformationsschw.?

Tabelle 14 IR-Frequenzen der Verbindungen.
 $\text{TlCl}_3(\text{en})_2$, $\text{TlBr}_3(\text{en})_2$, $\text{TlJ}_3(\text{en})_2$

Wellenzahl in cm^{-1}			Schwingungsform
$\text{TlCl}_3(\text{en})_2$	$\text{TlBr}_3(\text{en})_2$	$\text{TlJ}_3(\text{en})_2$	
3310 sch	3310 m	3292 s	NH_2 -Valenzschw.
3266 sst	3255 m	3240 s	
3195 sch	3200 st	3180 s	
3111 m	3120 st	3100 s	CH_2 -Valenzschw.
2975 m	2965 s	2924 s	
2890 s	2945 s		
1585 sch ?	1587 m	1578 sch?	NH_2 -Deform.Schw.
1578 st	1572 m	1562 st	
1447 m	1453 s	1452 ss ?	CH_2 -Deform. Schw.
	1444 st	1441 m	
1374 m	1394 ss ?	1387 ss ?	CH_2 -Kippschw.?
1378 ss	1365 s	1365 ss ?	
1348 m			NH_2 -Kippschw.?
1326 ss	1325 m	1319 s	
1274 m	1270 st	1265 m	CH_2 -Rotat.Schw.?
	1123 st	1115 m	NH_2 -Rotat.Schw.?
1100 s	1078 m	1075 s	C-N-Valenzschw.
1027 sst	1025 sst	1019 sst	
	990 sst	986 sst	C-C-Valenzschw.
862 s	864 s	857 ss ?	CH_2 -Schaukelsch.?
325 s			
671 s	665 m		NH_2 -Schaukelsch.?
635 s ?	630 ss	648 sst ^{xx})	
	567 s ^x)	507 m ^{xx})	
513 sst	513 sst	493 st ^{xx})	Tl-N-Valenzschw.?
442 m	437 s ^{xx})	425 m ^{xx})	
315 s			Tl-N-Def.Schw.?
284 sch	290 s		
265 s			
244 sch			

^x) = nur in Nujol; ^{xx}) = nur in KBr

Tabelle 15 IR-Frequenzen bei den Verbindungen

$\text{TiCl}_3(\text{en})$ und $\text{TiJ}_3(\text{en})$.

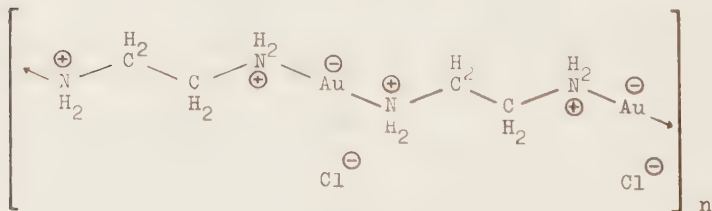
Wellenzahl in cm^{-1}		Schwingungsform
$\text{TiCl}_3(\text{en})$	$\text{TiJ}_3(\text{en})$	
3295 s 3243 sst 3127 m	3310 s 3225 s	NH_2 -Valenzschwingungen
2980 s 2940 s	2960 ss	CH_2 -Valenzschwingungen
1576 sst	1562 st	NH_2 -Deformationsschw.
1441 st	1449 m	CH_2 -Deformationsschw.
1395 s 1371 s	1394 s 1367 ss ?	CH_2 -Kippschwingungen ?
1325 m	1313 m	NH_2 -Kippschwingungen ?
1276 m	1257 ss	CH_2 -Rotationsschw. ?
1117 m	1110 s	NH_2 -Rotationsschw. ?
1100 s	1065 s 1021 ss ?	C-N-Valenzschwingungen
1018 sst	1008 st	
965 ss	985 sst	C-C-Valenzschwingungen
864 s	951 ss	CH_2 -Schaukelschw. ?
682 s	648 st	NH_2 -Schaukelschw. ?
510 st	570 ss ?	Ti-N-Valenzschw. ?
465 s	405 ss ?	NC-CN-Deform.Schw. ?
308 s		Ti-N-Deform.Schw. ?

8. Vergleich der Strukturen von Athylendiamin- =====

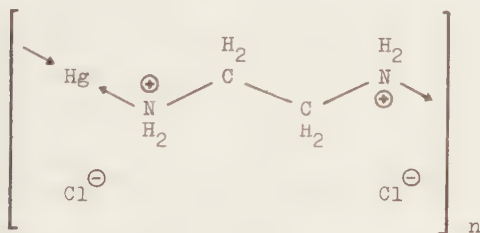
Verbindungen der isoelektronischen Metallionen
=====

Au(I), Hg(II), Tl(III)
=====

Da das IR-Spektrum des AuCl(en) insgesamt nur 11 Banden aufweist und beim Vorliegen der trans-Form der gebundenen Athylendiaminmolekel 15 Schwingungen zu Banden im Infrarotspektrum Anlaß geben, kann mit Sicherheit gesagt werden, daß in dieser Komplexverbindung die trans-Form mit der Punktgruppe C_{2h} vorliegen wird. Daß nur 11 anstelle von 15 zu erwartenden Banden beobachtet werden, liegt daran, daß der breiten Bande bei 3070 cm^{-1} die beiden zu erwartenden, infrarotaktiven NH_2 -Valenzschwingungen und der bei 2970 cm^{-1} die beiden entsprechenden CH_2 -Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Die infrarotaktiven Deformationsschwingungen des NCCN-Gerüsts liegen wohl außerhalb des untersuchten Spektralbereichs oder besitzen zu geringe Intensität. Der Verbindung AuCl(en) kommt demnach folgende Konstitution zu:



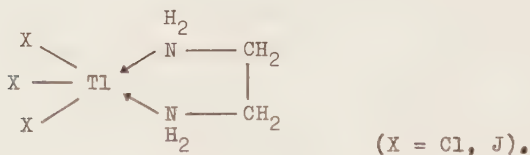
Aus röntgenographischen- und IR-Untersuchungen hat K. BRODERSEN einen Strukturvorschlag für das Quecksilber(II)-Äthylendiaminchlorid abgeleitet ⁵⁾. Eindeutig konnte die Frage nach einer Ring- oder Kettenstruktur des $\text{HgCl}_2(\text{en})$ zugunsten der Kettenstruktur mit trans-Stellung der XH_2 -Gruppen ($\text{X} = \text{N}$ oder C) der Äthylendiaminmolekel beantwortet werden:



Während bei den Äthylendiamin-Verbindungen des Gold(I) und des Quecksilber(II) klare Aussagen über die Konstitution möglich waren, ist dies beim isoelektronischen Thallium(III) nur bedingt möglich. Auch das TlCl_3 bildet eine Verbindung mit nur einem Mol Äthylendiamin. Das IR-Spektrum des $\text{TlCl}_3(\text{en})$ und das des $\text{TlJ}_3(\text{en})$ enthält aber mehr Frequenzen als für die trans-Form zulässig sind. Andererseits treten im IR-Spektrum der Verbindungen $\text{TlCl}_3(\text{en})_2$ und $\text{TlCl}_3(\text{en})_3$ noch bedeutend mehr Banden auf.

Es wird angenommen, daß das Äthylendiamin in den Thallium-Monoäthylendiamin-Verbindungen in der cis-Form

gebunden ist entsprechend der folgenden Darstellung:



Damit ist die Äthylendiaminmolekel zwar höhersymmetrisch angeordnet als in den Äthylendiaminreicheren Addukten, jedoch erreicht sie nicht die hohe Symmetrie der Gold(I)- und Quecksilber(II)-Verbindungen.

Es besteht somit der typische Zusammenhang zwischen Koordinationszahl und geometrischer Anordnung. Silber(I), Gold(I) und Quecksilber(II) mit der Koordinationszahl 2 bilden lineare Bindungen, über welche die Äthylendiaminmolekeln in der trans-Anordnung gebunden sind.

Das Thallium(III) mit höherer Koordinationszahl als 2 bevorzugt mit mehrzähligen Liganden ringförmig konstituierte Komplexverbindungen; hier bildet es mit dem Äthylendiamin einen 5-gliedrigen Ring. Damit ist die trans-Anordnung des Äthylendiamins nicht mehr möglich.

9. Experimenteller Teil

=====

9.1 Darstellung der Silbersalz-Hydrazin-Verbindungen

Die Silbersalz-Hydrazin-Verbindungen $\text{Ag}(\text{SCN})(\text{N}_2\text{H}_4)$, $\text{Ag}(\text{CN})(\text{N}_2\text{H}_4)$, $\text{AgBr}(\text{N}_2\text{H}_4)$, $(\text{AgCl})_3(\text{N}_2\text{H}_4)$ und $(\text{AgBr})_3(\text{N}_2\text{H}_4)$ wurden nach den Vorschriften von H. GALL und H. ROTH²¹⁾, 22) hergestellt. Wie dort angegeben, mußte unter strengem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet werden. Wegen ihrer Unbeständigkeit, oft waren schon nach einer Stunde die ersten Zersetzungserscheinungen bemerkbar, mußten die Verbindungen sofort nach der Darstellung analysiert bzw. sofort die IR-Spektren aufgenommen oder die Debye-Scherrer-Aufnahmen angefertigt werden.

Im Gegensatz zu H. GALL und H. ROTH wurden alle Verbindungen bei Temperaturen unter 0°C hergestellt. Besonders sei dies für das $(\text{AgCl})_3(\text{N}_2\text{H}_4)$ betont, das nur dann richtige Analysenwerte lieferte, wenn es bei etwa -20°C , aber nicht bei Raumtemperatur, hergestellt wurde. Abbildung 31 zeigt die verwendete Apparatur, die gegenüber den Angaben von H. GALL und H. ROTH verbessert wurde. An das Frittengefäß, das als Reaktionsgefäß diente, und an den Tropftrichter mit Kühlmantel war ein Kryostat angeschlossen, der ein genaues Einstellen der Temperaturen erlaubte.

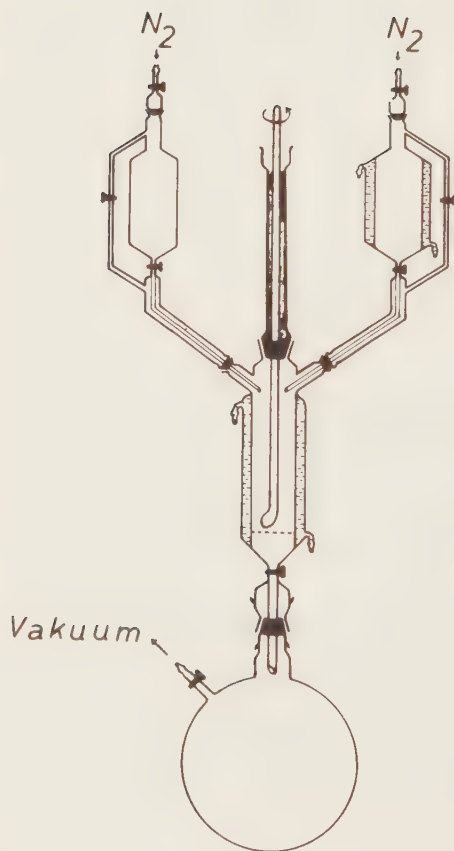


Abb. 31 Apparatur zum Arbeiten unter Luftausschluß
bei verschiedenen Temperaturen.

Anhand der Beschreibung der Herstellung von $\text{AgBr}(\text{N}_2\text{H}_4)$ wird das Arbeiten mit der Apparatur erläutert:

Im Frittengefäß wird eine Lösung von etwa 1,5 g (0,008 Mol) Silberbromid in 50 cm³ absolutem Pyridin, die unter Luftausschluß hergestellt worden war, bei -25° C unter Rühren langsam mit einer Lösung von 0,3 g (~0,01 Mol) wasserfreiem Hydrazin in 20 cm³ absolutem Alkohol versetzt und nach zwanzig Minuten die Flüssigkeit abgesaugt, ohne den entstandenen weißen Niederschlag von $(\text{AgBr})_3(\text{N}_2\text{H}_4)$ selbst fest anzusaugen. Aus dem Tropftrichter mit Kühlmantel wird dann zur höheren Auf-sättigung eine auf -25° C gekühlte Lösung von 0,5 g absoluten Hydrazins in 30 cm³ absolutem Pyridin hinzuge-tropft und eine halbe Stunde lang kräftig gerührt. Nach dem Absaugen des Pyridins und je zweimaligem Waschen mit gekühltem absolutem Alkohol und gekühltem wasserfreiem Äther wird die Substanz durch abwechseln-des Überleiten von trockenem Stickstoff und Anlegen von Vakuum getrocknet.

Die Stickstoff- und Kohlenstoff-Analysen sind nach den bekannten Verfahren der Mikroanalyse durchgeführt worden. Zur Silberbestimmung wurde die Einwaage in konz. Salpetersäure eingetragen, zweimal abgeraucht und das Silber nach der Methode von GAY-LUSSAC bestimmt.

<u>Analysen:</u>		<u>Ber.</u>	<u>Gef.</u>
$\text{Ag}(\text{SCN})(\text{N}_2\text{H}_4)$	N	21,22 %	21,61 %
	Ag	54,52 %	54,74 %
$\text{Ag}(\text{CN})(\text{N}_2\text{H}_4)$	C	7,24 %	7,65 %
	N	25,31 %	24,91 %
	Ag	65,04 %	64,86 %
$\text{AgBr}(\text{N}_2\text{H}_4)$	N	12,74 %	12,51 %
	Ag	49,10 %	48,70 %
$(\text{AgCl})_3(\text{N}_2\text{H}_4)$	N	6,06 %	5,68 %
	Ag	70,04 %	70,27 %
$(\text{AgBr})_3(\text{N}_2\text{H}_4)$	N	4,70 %	4,81 %
	Ag	54,36 %	54,33 %

9.2 Darstellung des $(\text{AgSCN})_2(\text{en})$ und des $(\text{AgCN})_2(\text{en})$

9.2.1 Allgemeines zur Darstellung und zur Analyse

Beim Arbeiten im wässrigen System ließen sich keine Verbindungen isolieren. Da sowohl Silberrhodanid als auch Silbercyanid leicht in Pyridin löslich sind, bot es sich an, in absolutem Pyridin zu arbeiten.

Wasserfreies Äthylendiamin wurde nach einer modifizierten Vorschrift von PUTNAM und KOBE ⁷⁷⁾ bereitet. Als Reaktionsapparatur diente ein von einem Kühlmantel umgebenes Frittengefäß, das mit einem Rührer und zwei Aufsätzen für Tropftrichter ausgestattet war und ein Arbeiten unter Luftausschluß erlaubte (siehe Abb. 31). Kohlenstoff und

Stickstoff wurden nach den üblichen Verbrennungsverfahren der Mikroanalyse bestimmt. Zur Silberbestimmung wurde die Substanz mit konz. Schwefelsäure und zweimal mit konz. Salpetersäure abgeraucht und anschließend mit eingestellter NaCl-Lösung nach der Methode von GAY-LUSSAC titriert.

9.22 Darstellung von $(\text{AgSCN})_2(\text{en})$

3,32 g (0,02 Mol) Silberrhodanid wurden in 100 cm³ absolutem Pyridin gelöst, durch eine Stickstoff-Fritte filtriert, in das Reaktionsgefäß gegeben und auf etwa 0° C abgekühlt. Innerhalb einer halben Stunde wurde unter Rühren eine Lösung von 0,6 g (0,01 Mol) absolutem Athylendiamin in 20 cm³ wasserfreiem Pyridin, die ebenfalls auf etwa 0° C abgekühlt war, hinzugetropft. Es entstand ein farbloser, sehr gut kristallisierender Niederschlag, der nach einer halben Stunde abgesaugt, zweimal mit absolutem Alkohol und zweimal mit absolutem Äther ausgewaschen wurde. Durch abwechselndes Überleiten von trockenem Stickstoff und Anlegen von Vakuum wurde die Verbindung eine Stunde lang getrocknet.

Analysen:

		<u>Ber.</u>	<u>Gef.</u>
$(\text{AgSCN})_2(\text{en})$	C	12,25 %	12,57 %
	N	14,29 %	14,31 %
	Ag	55,06 %	55,17 %

Auch beim Arbeiten mit doppelt soviel Äthylendi-
amin entsteht eine Verbindung gleicher Zusammensetzung.
Bei Einwirkung von direktem Sonnenlicht zersetzt sich
die Substanz, selbst wenn sie unter Luftausschluß
steht, innerhalb weniger Tage.

9.23 Darstellung von $(\text{AgCN})_2(\text{en})$

1,34 g (0,01 Mol) Silbercyanid wurden in 30 cm³
absolutem Pyridin gelöst und im Reaktionsgefäß auf 0° C
abgekühlt. Unter Rühren wurde innerhalb einer halben
Stunde eine Lösung von 0,3 g (0,005 Mol) wasserfreiem
Äthylendiamin in absolutem Pyridin zugetropft. Die Ver-
bindung fiel als weißer kristalliner Niederschlag aus,
der nach dem Abfiltrieren mit absolutem Alkohol und ab-
solutem Äther gewaschen und eine Stunde wie oben ge-
trocknet wurde.

<u>Analysen:</u>		<u>Ber.</u>	<u>Gef.</u>
$(\text{AgCN})_2(\text{en})$	C	14,64 %	14,87 %
	H	2,44 %	1,86 %
	N	17,09 %	17,38 %
	Ag	65,83 %	65,98 %

9.3 Darstellung der Cadmiumsalz-Äthylendiamin- Verbindungen

9.31 Darstellung der Monoäthylendiamin- Verbindungen des Cadmiums

Die Darstellung der Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff enthaltenden Monoäthylendiamin-Verbindungen des Cadmiums $\text{CdCl}_2(\text{en}) \cdot 2\text{HCl}$ und $\text{CdBr}_2(\text{en}) \cdot 2\text{HBr}$ beschrieben H. GROSSMANN und B. SCHLUCK¹¹⁾. Säurefreie Produkte erhielten G. SPACU und P. SPACU⁶⁵⁾, indem sie $\text{Cd}(\text{en})_3\text{Cl}_2$ mit $\text{K}_2[\text{CdCl}_4]$ bzw. $\text{K}_2[\text{CdBr}_4]$ umsetzten.

Ohne den Umweg über eine Trisäthylendiamin-Verbindung lassen sich die Verbindungen $\text{CdCl}_2(\text{en})$ ⁶⁾ und $\text{CdBr}_2(\text{en})$ aber auch direkt aus wässriger Lösung darstellen; beide Verbindungen wurden in der Weise erhalten, wie es an der Darstellung des $\text{CdBr}_2(\text{en})$ erläutert wird:

1,92 g (0,01 Mol) CdBr_2 werden in 50 cm³ Wasser gelöst und tropfenweise mit 50 %iger wässriger Äthylendiamin-Lösung versetzt, bis aus der klaren Lösung kein weiterer Niederschlag zu erhalten ist. Anschließend wird filtriert, nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und über Phosphorpentoxid im Vakuum getrocknet.

<u>Analysen:</u>		<u>Ber.</u>	<u>Gef.</u>
CdCl ₂ (en)	C	9,87 %	10,09 %
	H	3,29 %	3,20 %
	N	11,51 %	11,60 %
CdBr ₂ (en)	C	7,23 %	7,56 %
	H	2,41 %	2,55 %
	N	8,43 %	8,37 %

9.32 Darstellung der Trisäthylendiamin-

Verbindungen des Cadmiums

A. WERNER und Mitarbeiter ⁶³⁾, ⁶⁴⁾ beschrieben die Darstellung der Trisäthylendiamin-Verbindungen der Cadmiumhalogenide CdCl₂(en)₃, CdBr₂(en)₃ und CdJ₂(en)₃, die sich in wässriger Lösung herstellen lassen. Beim Chlorid und beim Bromid ist ein bedeutender Überschuß an Äthylendiamin zu verwenden, damit die Aufsättigung über die Monoäthylendiamin-Verbindungen hinaus erfolgt.

Zur Darstellung des CdCl₂(en)₃ wurde 1 g Cadmiumchlorid in 30 cm³ Äthylendiamin über Nacht geschüttelt, der entstandene Niederschlag aus wenig Wasser umkristallisiert, filtriert, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum über P₂O₅ getrocknet.

Das CdBr₂(en)₃ wurde analog hergestellt.

Das Cadmiumjodid bildet in wässriger Lösung sofort die Trisäthylendiamin-Verbindung, auch wenn weniger Äthylendiamin eingesetzt wird, als der äquivalenten Menge entspricht.

<u>Analysen:</u>		<u>Ber.</u>	<u>Gef.</u>
$\text{CdCl}_2(\text{en})_3$	C	19,82 %	19,27 %
	H	6,61 %	6,50 %
	N	23,12 %	22,93 %
$\text{CdBr}_2(\text{en})_3$	C	15,91 %	16,01 %
	H	5,32 %	5,07 %
	N	18,58 %	18,21 %
$\text{CdJ}_2(\text{en})_3$	C	13,18 %	12,78 %
	H	4,4 %	4,21 %
	N	15,4 %	15,56 %

9.4 Darstellung der Verbindungen $\text{AuCl}(\text{en})$

und $\text{AuCl}_3(\text{en})$

9.41 Allgemeines zur Darstellung und zur Analyse

Da sich beim Arbeiten in wasserhaltigen Lösungsmitteln keine Verbindung isolieren ließ, wurde entsprechend der Darstellung von Silber-Äthylendiamin-Komplexverbindungen vorgegangen.

Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff wurden

nach den üblichen verfahren der Mikroanalyse bestimmt. Zur argentometrischen Chloridbestimmung (potentiometrisch) wurden die Verbindungen zunächst mit konz. Natronlauge zur Trockne eingedampft, um das Amin zu vertreiben. Danach war das Gold(III), das auch bei der Behandlung der Verbindung AuCl(en) teilweise entstanden war, mit Zink in alkalischer Lösung zu Gold zu reduzieren. Anschließend konnte das Chlorid in salpetersaurer Lösung titriert werden.

9.42 Darstellung von AuCl(en)

1,16 g (0,005 Mol) nach W. BILTZ und W. WEIN ⁷⁸⁾ dargestelltes Goldchlorid wurden in einer Stickstoff-Fritte schnell mit 5 ml auf -25°C gekühltem, absolutem Alkohol gewaschen, sofort in 20 ml absolutem Pyridin bei -25°C aufgenommen und einige Minuten geschüttelt. Von den ungelösten Anteilen wurde abfiltriert. Zur klaren Lösung von hellgelber Farbe wurden 0,3 g (0,005 Mol) wasserfreies Äthylendiamin ⁷⁷⁾ in 5 ml absolutem Pyridin zugetropft. Ein Überschuß an Äthylendiamin bewirkt hier die Zersetzung von AuCl(en) offensichtlich unter Aufnahme weiterer Äthylendiamin-Molekeln. Beim Zutropfen fiel ein weißgrauer Niederschlag an, der abgesaugt, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und durch abwechselndes Überleiten von trockenem Stickstoff und Anlegen von Vakuum innerhalb einer Stunde völlig getrocknet wurde. Die Substanz fiel stets röntgenamorph an.

<u>Analysen:</u>		<u>Ber.</u>	<u>Gef.</u>
AuCl(en)	C	8,21 %	8,35 %
	H	2,64 %	2,18 %
	N	9,57 %	9,85 %
	Au	67,36 %	66,87 %
	Cl	12,12 %	11,70 %

9.43 Darstellung von AuCl₃(en)

Gold(III)chlorid wurde nach W. FISCHER und W. BILTZ ⁷⁹⁾ dargestellt, in absolutem Pyridin gelöst und mit der äquivalenten Menge absoluten Äthylendiamins unter Luftausschluß umgesetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und wie oben beschrieben gewaschen, getrocknet und analysiert.

<u>Analysen:</u>		<u>Ber.</u>	<u>Gef.</u>
AuCl ₃ (en)	C	6,61 %	6,22 %
	H	2,20 %	2,24 %
	N	7,71 %	7,66 %
	Au	54,22 %	53,73 %
	Cl	29,26 %	29,02 %

9.5 Versuche zur Darstellung weiterer Gold(I)-

Äthylendiamin-Addukte

9.51 Versuche zur Darstellung einer Gold(I)-

cyanid-Verbindung

Nach der Darstellung des Gold(I)-Äthylendiamin-

Chlorids sollte versucht werden, noch weitere Gold(I)-Äthylendiamin-Verbindungen zu isolieren. Als erster Vertreter wurde Gold(I)cyanid, welches nach C. HIMLY ⁸⁰⁾ hergestellt worden war, untersucht.

0,5 g (0,002 Mol) wasserfreies AuCN wurden durch 48 stündiges Schütteln in 100 cm³ absolutem Pyridin nahezu vollständig gelöst und nach dem Abfiltrieren des ungelösten Anteils mit einem Überschuß von wasserfreiem Äthylendiamin ⁷⁷⁾ versetzt. Trotz anschließender Kühlung bildete sich kein Niederschlag.

Bei Wiederholung des Versuchs unter sofortiger Kühlung bzw. durch Ersetzen des Lösungsmittels Pyridin durch über Bariumoxid getrocknetes α -Picolin war keine Verbindung zur Kristallisation zu bringen. Weder das Abziehen des Lösungsmittels (Zersetzung des Goldcyanids unter Goldabscheidung) noch der Zusatz von Äther bzw. Petroläther (langsame Ausfällung von Goldcyanid) führten zur Bildung eines Gold(I)cyanid-Adduktes.

9.52 Versuche zur Darstellung der Verbindung AuBr(en)

Zu einem weiteren Versuch, Gold(I)-Äthylendiaminverbindungen darzustellen, ist Gold(I)bromid herangezogen worden, das nach W. BILTZ und W. WEIN ⁷⁸⁾ hergestellt worden war.

Analog zur Darstellung der Verbindung AuCl(en) wurden 1,38 g (0,005 Mol) AuBr in 50 cm^3 absolutem Pyridin gelöst, vom ungelösten Anteil abfiltriert und unter Lichtausschluß mit einer Lösung von überschüssigem wasserfreiem Athylendiamin ⁷⁷⁾ in absolutem Alkohol oder absolutem Pyridin versetzt. Der ausgefallene Niederschlag mußte sofort abfiltriert werden, da bei längerem Verbleiben in der Pyridin-Lösung Zersetzung unter Violettfärbung eintritt. Anschließend wurde schnell zweimal mit wenig absolutem Alkohol und zweimal mit wenig trockenem Äther gewaschen und danach durch abwechselndes Überleiten von gereinigtem Stickstoff und Anlegen von Vakuum getrocknet. Die Substanz ist in feuchtem Zustand gegen Luftfeuchtigkeit extrem empfindlich. In trockenem Zustand zersetzt sie sich auch beim Aufbewahren unter Stickstoff und Lagern im Dunklen innerhalb weniger Stunden. Eine Haltbarkeit über einige Tage ist zu erreichen, wenn die Darstellung bei -25°C erfolgt und die Substanz anschließend bei gleicher Temperatur aufbewahrt wird. Die sofort nach der Darstellung durchgeführten Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffanalysen ergaben schwankende Werte, die bis etwa 2 % von den theoretischen abwichen.

9.6 Darstellung der Thallium(III)salz-Äthylen- diamin-Verbindungen

9.6.1 Darstellung der schon bekannten Thallium(III)- salz-Äthylendiamin-Verbindungen

Bei der Darstellung der Thallium(III)salz-Äthylen-
diamin-Verbindungen wurde entsprechend der von W. HIEBER
und F. SONNEKALB ⁷³⁾ gegebenen Herstellungsverfahren
vorgegangen.

Ein Mol Thallium(III)chlorid bindet je nach Ange-
bot ein, zwei oder drei Mol Diamin. Durch Umsetzung von
Thallium(III)-Trisäthylendiamin-Chlorid mit Kaliumbromid
bzw. -jodid werden Äthylendiamin-Verbindungen des
Thalliumbromids bzw. -jodids erhalten.

Die Versuche wurden in 96 %igem Alkohol und in was-
serfreiem Alkohol durchgeführt und die erhaltenen Ver-
bindungen über Phosphorpentoxid im Vakuum getrocknet.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Verbrennungsana-
lysen lieferten anfangs schlechte Werte. Die aufgetre-
tenen Fehler konnten dadurch beseitigt werden, daß das
Verbrennungsrohr zur üblichen Füllung zusätzlich mit
einer Schicht platinierter Quarzwolle und einer Schicht
Quarzwolle mit Gold-Pulver beschickt wurde. Stickstoff

konnte ohne Schwierigkeiten mit Hilfe der Verbrennungsanalyse bestimmt werden.

<u>Analysen:</u>		<u>Ber.</u>	<u>Gef.</u>
$\text{TlCl}_3(\text{en})_3$	C	14,67 %	14,94 %
	H	4,89 %	4,98 %
	N	17,12 %	17,21 %
$\text{TlCl}_3(\text{en})_2$	C	11,15 %	10,61 %
	H	3,71 %	4,02 %
	N	13,00 %	13,30 %
$\text{TlCl}_3(\text{en})$	C	6,52 %	7,14 %
	H	2,17 %	2,53 %
	N	7,61 %	7,89 %
$\text{TlBr}_3(\text{en})_3$	C	11,54 %	11,92 %
	H	3,85 %	3,83 %
	N	13,46 %	13,48 %
$\text{TlBr}_3(\text{en})_2$	C	8,51 %	8,35 %
	H	2,84 %	3,18 %
	N	9,94 %	10,26 %
$\text{TlJ}_3(\text{en})$	C	3,81 %	3,86 %
	H	1,24 %	1,68 %
	N	4,34 %	4,22 %

9.62 Darstellung der Verbindung $\text{TlJ}_3(\text{en})_2$

Eine konz. Lösung von Thallium(III)-Trisäthylen-diamin-Chlorid $\text{TlCl}_3(\text{en})_3$ in wasserfreiem Alkohol wird mit überschüssiger alkoholischer Kaliumjodid-Lösung versetzt. Die ausfallende Verbindung wird abfiltriert, mit wenig wasserfreiem Alkohol und wenig absolutem Äther gewaschen und über Phosphorpentoxid im Vakuum getrocknet. Nach der Analyse (siehe Abschnitt 9.61) besitzt die Verbindung die Bruttozusammensetzung $\text{TlJ}_3(\text{en})_2$. Es ist bei der Darstellung nicht notwendig, unter Luftaustausch zu arbeiten.

<u>Analysen:</u>		<u>Ber.</u>	<u>Gef.</u>
$\text{TlJ}_3(\text{en})_2$	C	6,72 %	6,70 %
	H	2,24 %	2,47 %
	N	7,85 %	7,53 %
	J	53,98 %	53,55 %

9.7 Aufnahme der IR-Spektren

Die Infrarotspektren aller Verbindungen wurden mit einem Beckmann $\text{\textcircled{R}}$ -Spektrophotometer Modell IR 7 aufgenommen.

Aus einigen Milligramm Substanz und einem großen Überschuß an Kaliumbromid wurde unter Stickstoff ein Preßling hergestellt, mit dem unter Verwendung eines

Kochsalzfensters das Spektrum im Bereich von 600 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} aufgenommen wurde.

Für den Bereich von 200 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} wurde eine Aufschwemmung der Substanz in Nujol bereitet und unter Verwendung einer Caesiumbromidküvette gearbeitet. Von den Silbersalz-Hydrazin-Verbindungen wurde, da diese die Caesiumbromidfenster leicht angreifen, nur die Substanz $(\text{AgBr})_3(\text{N}_2\text{H}_4)$ im Bereich von 200 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} untersucht.

9.8 Debye-Scherrer-Aufnahmen

Röntgenographische Untersuchungen wurden nach der Methode von Debye-Scherrer mit einer Röntgenkamera Kristalloflex 4 der Fa. Siemens AG vorgenommen.

Zur Aufnahme wurde die feingepulverte Substanz in einer Glaskapillare von 0,3 bzw. 0,5 mm Durchmesser eingeschmolzen, in der Kamera justiert und nach dem Einlegen des Films homogen parallelen Röntgenstrahlen ausgesetzt. Hier wurde $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung verwandt und mit 30 KV und 22 mA gearbeitet.

Die Belichtungszeit betrug bei allen Aufnahmen 90 Minuten. Die Filme wurden bei 20°C zwei Minuten der Entwicklerlösung und zehn Minuten der Fixiersalzlösung ausgesetzt.

9.9 Durchführung der Differential-Thermoanalyse

Differential-Thermoanalysen wurden mit einem DU PONT 900 DIFFERENTIAL-THERMAL ANALYSER durchgeführt.

Die feingepulverte Substanz wurde in ein Glasröhrchen eingefüllt und mit dem Thermoelement in direkten Kontakt gebracht. Als Vergleichssubstanz diente Aluminiumoxid. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 2° pro Minute. Es wurde der Temperaturbereich bis 400° untersucht und anschließend die Abkühlungskurve aufgenommen.

10. Zusammenfassung

=====

Die IR-Spektren der Verbindungen $\text{Ag}(\text{SCN})(\text{N}_2\text{H}_4)$, $\text{Ag}(\text{CN})(\text{N}_2\text{H}_4)$, $\text{AgBr}(\text{N}_2\text{H}_4)$, $(\text{AgCl})_3(\text{N}_2\text{H}_4)$, $(\text{AgBr})_3(\text{N}_2\text{H}_4)$, die entsprechend bekannter Vorschrift ^{21), 22)} nach teilweise verbesserten Verfahren hergestellt wurden, werden diskutiert. Aus den Spektren wird abgeleitet, daß die an Silbersalze gebundene Hydrazinmolekel weder in reiner trans- (Punktgruppe C_{2h}), noch in reiner cis-Form (Punktgruppe C_{2v}) vorliegt; es herrscht vielmehr eine niedriger symmetrischen Anordnungen vor.

Der Konstellationsanalyse der Silbersalz-Hydrazin-Addukte werden entsprechende Untersuchungen an Metallsalzverbindungen mit Äthylendiamin (en) als Liganden gegenübergestellt:

Die Verbindungen $(\text{AgSCN})_2(\text{en})$ und $(\text{AgCN})_2(\text{en})$ lassen sich durch Umsetzung wasserfreier Lösungen der entsprechenden Silbersalze in Pyridin mit absolut alkoholischen Äthylendiaminlösungen darstellen. Die Diskussion der Infrarotspektren erlaubt die Aussage, daß die Äthylendiaminmolekel in der trans-Form (C_{2h}) gebunden ist.

Für die Äthylendiaminmolekel im $\text{CdBr}_2(\text{en})$, das sich aus verdünnt wässrigen Lösungen des Cadmiumbromids und des Äthylendiamins fällen läßt, kann ebenso wie für das $\text{CdCl}_2(\text{en})$ ⁶⁾ aufgrund der gefundenen spektralen Daten die Aussage getroffen werden, daß diese in der trans-Form (C_{2h}) gebunden ist. Demgegenüber muß für die Cadmium-Trisäthylendiamin-Verbindungen $\text{CdCl}_2(\text{en})_3$ ⁶⁶⁾, $\text{CdBr}_2(\text{en})_3$ und $\text{CdJ}_2(\text{en})_3$, deren IR-Spektren diskutiert werden, das Vorliegen einer hohen Symmetrie (C_{2h} , C_{2v} u.a.) ausgeschlossen werden.

Durch Umsetzung wasserfreier Gold(I)- bzw. Gold(III)-chlorid-Lösung in Pyridin mit absolutem Äthylendiamin lassen sich die Verbindungen $\text{AuCl}(\text{en})$ und $\text{AuCl}_3(\text{en})$ darstellen. Aus dem Infrarotspektrum der Verbindung $\text{AuCl}(\text{en})$ wird geschlossen, daß die Äthylendiaminmolekel in der trans-Form (C_{2h}) gebunden ist; beim $\text{AuCl}_3(\text{en})$ liegt nicht die trans-Anordnung vor.

Es werden die IR-Spektren der Komplexe der Zusammensetzung $\text{TlCl}_3(\text{en})_3$, $\text{TlCl}_3(\text{en})_2$, $\text{TlCl}_3(\text{en})$, $\text{TlBr}_3(\text{en})_3$, $\text{TlBr}_3(\text{en})_2$, $\text{TlJ}_3(\text{en})_2$ und $\text{TlJ}_3(\text{en})$ angegeben und Zuordnungen der gefundenen Absorptionsfrequenzen getroffen. Für die Äthylendiamin-Verbindungen des dem Gold(I) und dem Quecksilber(II) isoelektro-

nischen Thallium(III) sind Aussagen über die Konstitution nur bedingt möglich. Die Monoäthylendiamin-Verbindungen sind zwar bandenärmer als die an Äthylendiamin reicheren Produkte, enthalten aber mehr Frequenzen als für die trans-Form (C_{2h}) zulässig sind. Es kann vermutet werden, daß in den Monoäthylendiamin-Komplexen das Äthylendiamin in der cis-Form angeordnet ist. Für die Di- und Triäthylendiamin-Komplexe ist eine noch niedriger symmetrische Konstellation des Äthylendiamins festzustellen.

11. Literaturverzeichnis

=====

Die Abkürzungen der Zeitschriften wurden dem Verzeichnis "Periodica Chimica", Akademie-Verlag GMBH (Berlin) und Verlag Chemie GMBH (Weinheim/Bergstraße), 1961/2, von Prof.Dr.Dr.-Ing. E.h. M. Pflücke entnommen.

- 1) J.M. BIJVOET und C.H. MacGILLAVRY
Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A, 94,
240 (1936).
- 2) K. BRODERSEN
Habilitationsschrift, Universität Tübingen, 1957.
- 3) K. BRODERSEN
Z. anorg. allg. Chem. 290, 24 (1957).
- 4) K. NAKAMOTO
Infrared Spectra of Inorganic and Coordination
Compounds, S. 186-189, New York - London (1963).
- 5) K. BRODERSEN
Z. anorg. allg. Chem. 298, 142 (1959).
- 6) G. NEWMAN und D.B. POWELL
J. chem. Soc. [London] 1961, 477.
- 7) G. NEWMAN und D.B. POWELL
J. chem. Soc. [London] 1962, 3447.

- 8) D.B. POWELL und N. SHEPPARD
J. chem. Soc. [London] 1959, 3089.
- 9) H. GROSSMANN und B. SCHMÜCK
Z. anorg. Chem. 50, 21 (1906).
- 10) H. FRANZEN und H.L. LUCKING
Z. anorg. Chem. 70, 145 (1911).
- 11) H. FRANZEN und O. von MAYER
Z. anorg. Chem. 60, 247 (1908).
- 12) K. BRODERSEN
Z. anorg. allg. Chem. 285, 5 (1956).
- 13) A. WERNER
Z. anorg. Chem. 21, 201 (1899).
- 14) P.A. GIGUÈRE und I.D. LIU
J. chem. Physics 20, 136 (1952). Dort weitere
Literaturangaben.
- 15) S. CASPAR
Staatsexamenszulassungsarbeit, Tübingen (1958).
- 16) W. BRÜGEL
Einführung in die Ultrarot-Spektroskopie, S. 57,
Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt (1962).
- 17) W. BRÜGEL
Einführung in die Ultrarot-Spektroskopie, S. 42,
Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt (1962).

- 18) K.W.F. KOHLRAUSCH
Der Smekal-Raman-Effekt, S. 64, Verlag von
Julius Springer, Berlin 1938.
- 19) H. SIEBERT
Z. anorg. allg. Chem. 273, 170 (1953).
- 20) K. BRODERSEN und H. BECHER
Chem. Ber. 89, 1487 (1956).
- 21) H. GALL und H. ROTH
Z. anorg. allg. Chem. 206, 369 (1932).
- 22) H. GALL und H. ROTH
Z. anorg. allg. Chem. 214, 201 (1933).
- 23) DAVIS
Discuss. Faraday. Soc. 9, 325 (1950).
- 24) R.E. RICHARDS und H.W. THOMPSON
J. Chem. Soc. [London] 1947, 1248.
- 25) RANDAL, FOWLER, FUSON und DANGL
Infrared Determination of Organic Structures
(New York 1949).
- 26) S.E. DARMON und G.B.B.M. SUTHERLAND
Nature [London] 164, 440 (1949).
- 27) W.T. ASTBURY, C.E. DALGLIESH, S.E. DARMON und
G.B.B.M. SUTHERLAND
Nature [London] 162, 596 (1948).

- 28) S.I. MIZUSHIMA, T. SHIMANOUCI und M. TSUBOI
Nature [London] 166, 406 (1950).
- 29) The Chemistry of Penicillin (Princeton, N.J.
1949) S. 390.
- 30) COBLENTZ
Investigations of Infrared Spektra (Carnegie
Institute, 1905).
- 31) F.K. BELL
J. Amer. Chem. Soc. 47, 2192 (1925).
- 32) F.K. BELL
J. Amer. Chem. Soc. 47, 3039 (1925).
- 33) F.K. BELL
J. Amer. Chem. Soc. 48, 813 (1926).
- 34) F.K. BELL
J. Amer. Chem. Soc. 48, 818 (1926).
- 35) J.W. ELLIS
J. Amer. Chem. Soc. 49, 347 (1927).
- 36) J.W. ELLIS
J. Amer. Chem. Soc. 50, 685 (1928).
- 37) Yu. I. KOTOV und V.M. TATEVSKII
Optika i Spektroskopija 13, 855 (1962).

- 38) Yu. I. KOTOV, G.S. KOPTEV, Yu. A. PENTIN
und V.M. TATEVSKII
Optika i Spektroskopija 15, 564 (1963).
- 39) L.H. JONES
J. Chem. Physics 22, 1135 (1954).
- 40) L.H. JONES und R.A. PENNEMAN
J. Chem. Physics 22, 965 (1954).
- 41) F.A. MILLER und G.H. WILKINS
Analytic. Chem. 24, 1253 (1952).
- 42) SUTHERLAND
Discuss. Faraday. Soc. 9, 274 (1950).
- 43) A.P. CLEAVES und F.K. PLYLER
J. Chem. Physics 7, 563 (1939).
- 44) C.R. BAILEY, S.C. CARSON und E.F. DALY
Proc. Roy. Soc. [London] A 173, 339 (1939).
- 45) A.M. BUSWELL, J.R. DOWNING und W.H. RODEBUSH
J. Amer. Chem. Soc. 61, 3252 (1939).
- 46) W. GODRY
J. Amer. Chem. Soc. 59, 464 (1937).
- 47) V. WILLIAMS, R. HOFSTADTER und R.C. HERMAN
J. Chem. Physics 7, 802 (1939).

- 48) D.W.E. AXFORD, G.J. JANZ und K.E. RUSSEL
J. Chem. Physics, 19, 704 (1951).
- 49) G. SCHWARZENBACH und A. ZOBRIST
Helv. Chim. Acta 35, 1291 (1952).
- 50) A.P. GRAY und R.C. LORD
J. Chem. Physics, 26, 690 (1957).
- 51) A. SABATINI und S. CALIFANO
Spectrochim. Acta [London] 16, 677 (1960).
- 52) L. SACCONI und A. SABATINI
J. inorg. nuclear. Chem. 25, 1389 (1963).
- 53) A. EARNSHAW, L.F. LARKWOTHY und K.S. PATEL
Z. anorg. allg. Chem. 334, 163 (1964).
- 54) H. ULICH, H. PEISKER und L.F. AUDRIETH
Ber. dtsh. Chem. Ges. 68, 1679 (1935).
- 55) I. LINDQUIST
Acta crystallogr. [Copenhagen] 10, 29 (1957).
- 56) C.D. WEST
Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr. Abt. A88,
173 (1934); A90, 555 (1935).
- 57) K. BRODERSEN und TH. KAHLERT
Z. anorg. allg. Chem. 348, 273 (1966).

- 58) F.G. HILL und A.F. ROSENBERG
J. chem. Physics 24, 1219 (1956).
- 59) N.B. COLTHUP
J. opt. Soc. America 40, 397 (1950).
- 60) H. SIEBERT
Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der
Anorganischen Chemie, S. 156, Berlin-Heidelberg-
New York, 1966.
- 61) W.D. STALLEUP und D. WILLIAMS
J. chem. Physics 10, 199 (1942).
- 62) A. BRAIBANTI, R. CANOLI, PODOVANI und F. DALLAVALLE
Gazz. chim. ital. 95, 1212 (1965).
- 63) A. WERNER und W. MEYERLE
Z. anorg. Chem. 21, 226 (1899).
- 64) A. WERNER und W. SPRUNG
Z. anorg. Chem. 21, 227 (1899).
- 65) G. SPACU und P. SPACU
Bul. Soc. Ştiinţe Cluj, România 5, 387 (1929/31).
- 66) K. KRISHNAN und R.A. PLANE
Inorg. Chem. 5, 852 (1966).
- 67) G.W. WATT und D.S. KLETT
Inorg. Chem. 5, 1278 (1966).

- 68) A.D. ALLEN und C.V. SENOFF
Canad. J. Chem. 43, 888 (1965).
- 69) W. WATT, J.T. SUMMERS, E.M. POTRAFKE und E.R. BIRNBAUM
Inorg. Chem. 5, 857 (1966).
- 70) A.A. GRINBERG und J.S. WARSCHAWSKI
Dokl. Akad. Nau. SSSR 163, 646 (1965).
- 71) A. GUTBIER und C.J. OBERMAIER
Z. anorg. Chem. 70, 414 (1911).
- 72) A. GUTBIER
Z. anorg. allg. Chem. 129, 89 (1923).
- 73) W. HIEBER und F. SONNEKALB
Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 555 (1928).
- 74) G.J. SUTTON
Austral. J. Chem. 11, 120 (1958).
- 75) W.R. McWHINNIE
J. Chem. Soc. [A], [London], 1966, 889.
- 76) A. SABATINI und S. CALIFANO
Spectrochim. Acta [London] 17, 68 (1961).
- 77) G.L. PUTNAM und K.A. KOBE
Inorg. Syntheses II, 197 (1946).
- 78) W. BILTZ und W. WEIN
Z. anorg. allg. Chem. 176, 81 (1928).

79) W. FISCHER und W. BILTZ

Z. anorg. allg. Chem. 176, 81 (1928).

80) C. HIMLY

Liebig's Ann. Chem. 42, 157 (1842).

Lebenslauf

Am 24. September 1940 wurde ich als Sohn des Verwaltungsangestellten Max Kahlert und seiner Ehefrau Edith, geb. Ullrich, in Lodz (damals Litzmannstadt) geboren. Infolge Kriegseinwirkung mußte unsere Familie Lodz 1945 verlassen, und so kamen wir nach Neustadt-Glewe in Mecklenburg.

Dort besuchte ich von 1947 bis 1955 die Grundschule und von 1955 bis 1959 die Goethe-Oberschule, an der ich am 28. Mai 1959 die Reifeprüfung ablegte.

Im Herbstsemester 1959 begann ich an der Universität Rostock das Studium der Chemie und hatte im Juni 1961 das vierte Semester beendet. Im November 1961 setzte ich an der Universität Erlangen-Nürnberg mein Chemiestudium fort und legte hier am 5. Dezember 1962 meine Diplomchemikervorprüfung und am 12. Mai 1965 die Hauptprüfung ab. Nach Abschluß der Diplomarbeit erhielt ich am 10. Januar 1966 mein Diplomzeugnis.

Ab Juli 1966 wurde ich mit der Verwaltung der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten betraut.

Seit dem 16. Juni 1967 bin ich verheiratet.

BAMBERGER FOTODRUCK · RUDOLF RODENBUSCH
8600 BAMBERG · Markusplatz 22 · Telefon: 0951/26794